PHOTOAKUSTIKSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN PIGMENTFARBSTOFFEN

Inauguraldissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Karl-Hermann Brücher
aus Weidenau

Düsseldorf

1985

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543905_0078

PHOTOAKUSTIKSPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN PIGMENTFARBSTOFFEN

Inauguraldissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Karl-Hermann Brücher

aus Weidenau

Düsseldorf

1985

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H. Perkampus

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-H. Strehblow

Tag der mündlichen Prüfung: 14. November 1985

Meiner lieben Frau

Diese Arbeit wurde von August 1982 bis Juli 1985 im Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf unter Leitung von Prof. Dr. H.-H. Perkampus angefertigt.

Herrn Prof. Dr. H.-H. Perkampus danke ich für die Überlassung des Themas sowie für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	3
1.1	Photoakustischer Effekt	3
1.2	Historischer Überblick	4
1.3	Aktuelle Anwendungen der PAS	5
1.3.1	Photoakustische Spektroskopie im IR-Bereich	7
1.4	Verwandte photothermische Methoden	8
1.5	Problemstellung	9
2	THEORIE	13
2.1	Theorien des Photoakustischen Effektes für optisch homogene Proben	13
2.2	Theorien der diffusen Reflexion	16
2.3	Theorien des Photoakustischen Effektes für lichtstreuende Proben	18
3	APPARATIVES	22
3.1	PA-Spektrometer in der Literatur	22
3.2	Eigenbau eines Zweistrahl-PA-Spektrometers	24
3.3	Spezielle meßtechnische Aspekte der PAS	29
3.3.1	Intensitätsmodulation und PA-Signalform	29
3.3.2	Kompensation der spektralen Intensitätsverteilung des Lampen-Monochromator-Systems	33
3.3.3	Phasenwinkelspektren	36
3.4	Remissionsmessungen	42

4	PHOTOAKUSTIK- UND REMISSIONSSPEKTROSKOPIE AN PIGMENTPROBEN	45
4.1	Wärmequellenverteilung in einem lichtabsorbierenden und lichtstreuenden Medium	45
4.2	PA- und Remissionsspektren von Pigmentpulvern	53
4.2.1	PA-Phasenwinkelspektren von Pigmenten	64
4.3	Konzentrationsabhängige Messungen	69
4.3.1	PA- und Remissionsspektren von Verdünnungsreihen	70
4.3.2	Quantitativ-analytische Eichkurven	78
4.4	Packungsdichte und PA-Signal von Pigmentpulvern	89
4.5	Fehlerbetrachtung	95
5	PAS AN PIGMENTIERTEN LACKFILMEN	96
5.1	PA-, Transmissions- und Remissionsspektren von transparenten Lackfilmen	97
5.2	Konzentrationsabhängige Messungen an transparenten Vollton-Lackfilmen	110
5.2.1	Pigmentierungsgradienten in Vollton-Lackfilmen	115
5.3	Untersuchung des rub-out-Effektes an Weiß-Bunt-Abmischungen mit Hilfe der PAS	123
5.3.1	Weißpigmentsedimentation als Ursache eines rub-out-Effektes	124
5.3.2	Weißpigmentflokkulation als Ursache eines rub-out-Effektes	132
6	SEDIMENTATIONSVERHALTEN VON FARBSTOFFDISPERSIONEN	147
6.1	Experimentelles	148
6.2	PA-Spektren und PA-Signal von Farbstoffdispersionen in Abhängigkeit von der Lagerdauer	149
7	ZUSAMMENFASSUNG	154
8	LITERATURVERZEICHNIS	156

1 EINLEITUNG

1.1 Photoakustischer Effekt

Ein Molekül oder ein Kristall kann über verschiedene photophysikalische Prozesse aus einem elektronischen Anregungszustand in den Grundzustand zurückkehren. Werden photochemische Reaktionen und ein Energietransfer auf Nachbarteilchen ausgeschlossen, so kann die absorbierte Anregungsenergie teils als Wärme, teils als Lumineszenzstrahlung abgegeben werden. Im stationären Zustand und bei ausschließlich strahlungsloser Desaktivierung ist die aufgenommene Anregungsleistung gleich der pro Zeiteinheit abgegebenen Wärmemenge.

Bestrahlt man eine Probe mit periodisch intensitätsmoduliertem Licht, so lassen sich die mit der Modulationsfrequenz in der Probe auftretenden und an ein umgebendes Medium weitergeleiteten Temperaturoszillationen meßtechnisch einfach von zufälligen Temperaturschwankungen unterscheiden.

Beim Photoakustischen Effekt im engeren Sinne ist das an die Probe grenzende Medium ein abgeschlossenes Gasvolumen (Kopplungsgas), dessen Druckoszillationen mit der durch Lichtabsorption in der Probe erzeugten Wärmemenge korreliert werden können. Aus apparativen Gründen erfolgt die Modulation meist im Bereich hörbarer Frequenzen. Hier stehen auch empfindliche Kondensator- und Elektretmikrophone als geeignete Druckaufnehmer zur Verfügung.

1.2 Historischer Überblick

Der Photoakustische Effekt wurde von BELL im Jahre 1880 bei seinen Arbeiten an einer elektro-optischen Methode zur drahtlosen Übertragung von Sprache zufällig entdeckt /1/. BELL erkannte, daß eine mit intensitätsmoduliertem monochromatischen Licht bestrahlte Probe eine Schallwelle aussendet, deren Lautstärke dem optischen Absorptionsvermögen der Probe entspricht. Das von ihm konstruierte Spectrophon /2/ war den seinerzeit üblichen Fettfleckphotometern besonders an den Grenzen des sichtbaren Spektralbereiches überlegen.

Photoelektrische Detektoren und Bolometer verdrängten jedoch rasch das Spectrophon. Um 1940 ermöglichten verbesserte Mikrophone und die Ausnutzung akustischer Resonanzen eine erneute Anwendung der Photoakustik-Spektroskopie (PAS) bei der Analyse von Gasgemischen /3/. So konnte beispielsweise die Nachweisgrenze für Kohlenmonoxid in Stickstoff bis auf wenige ppm reduziert werden /4/.

Mit der Gaschromatographie und einer leistungsfähigen IR-Spektroskopie wurden in den folgenden Jahren der Gas-PAS überlegene Analysenmethoden entwickelt. Für die Untersuchung von intra- und intermolekularen Energietransferprozessen /5/ und zur Bestimmung thermophysikalischer Daten von Gasen /6/ blieb die Gas-PAS dagegen weiterhin von wissenschaftlichem Interesse. Die breitere Verfügbarkeit von Lasern machte die Gas-PAS dann ab 1970 auch wieder bei speziellen analytischen Problemen konkurrenzfähig /7/.

Diese Kontinuität der Gas-PAS war eine wesentliche Voraussetzung für die Renaissance photoakustischer Experimente an Flüssigkeiten und Festkörpern. Im Jahre 1967 wurde über eine optoakustische Methode zur Messung von Relaxationsraten in Farbstofflösungen berichtet, die auf einer direkten Übertragung

der Gas-PAS-Technik auf Flüssigkeiten basiert /8/. Die Detektion optischer Absorptionen in den Ein- und Austrittsfenstern von Gas-PAS-Zellen /9/ führte ab 1972 zu einer erneuten Erforschung photoakustischer Phänomene an Feststoffen und Flüssigkeiten /10/. Auf die heute diskutierten Theorien des Photoakustischen Effektes in kondensierter Materie wird in Abschnitt 2.2 eingegangen.

1.3 Aktuelle Anwendungen der PAS

Einen Eindruck von der Vielfalt potentieller Anwendungsmöglichkeiten der gasgekoppelten PAS zur Untersuchung von Feststoffen und Flüssigkeiten vermitteln zahlreiche Übersichtsreferate /11/. Daneben liegen auch Monographien /12,13/ und Tagungsberichte /14,15/ vor.

Es lassen sich drei Hauptanwendungsgebiete der PAS gegeneinander abgrenzen:

a) Die Untersuchung optischer Eigenschaften

Diese Arbeiten stehen oft in Zusammenhang mit der Überprüfung theoretischer Modelle für den Photoakustischen Effekt und bedienen sich meist wohldefinierter, auch mit der konventionellen Absorptionsspektroskopie charakterisierbarer Proben. Photoakustische Messungen an Farbstofflösungen /16-22/, an gefärbten Polymerfilmen /23,24/ und an farbigen Gläsern /25/ sind Beispiele hierfür.

Einen engeren Anwendungsbezug zeigen Arbeiten, die elektrochemische /26/ und photochemische Reaktionen /27,28/ über die Veränderung der optischen Eigenschaften mit Hilfe der PAS verfolgen. Die Aufnahme von Absorptionsspektren /29/ und die Konzentrationsbestimmung von Aerosolteilchen /30/

weisen auf eine mögliche Nutzbarkeit der PAS im Bereich des Immissionsschutzes hin.

Über systematische Untersuchungen an lichtstreuenden, pulverförmigen oder polykristallinen Proben und über Vergleiche zwischen der PAS und der Remissionsspektroskopie wird in Abschnitt 1.5 referiert.

b) Die Untersuchung von Quantenausbeuten und Energietransfer

Während bei den unter a) aufgezählten Experimenten eine ausschließlich strahlungslose Desaktivierung vorausgesetzt wird, erlaubt die PAS gerade bei komplexen Desaktivierungsmechanismen Rückschlüsse auf die Quantenausbeuten photophysikalischer und photochemischer Prozesse. Die Frequenzabhängigkeit des Photoakustischen Signals (PA-Signals) bietet dabei einen Zugang zur Kinetik von Relaxation und Energietransfer.

Die Fluoreszenzquantenausbeuten von Farbstofflösungen /31/, von festen Lösungen (Polymermatrizen) /32/ und von Kristallen /33/ wurden bestimmt. In Farbstofflösungen /21/ und in Adsorptionsschichten /34/ wurde intermolekularer Energietransfer beobachtet.

Mit Hilfe frequenzabhängiger PAS-Messungen konnte die zeitliche Abfolge thermischer Relaxationsprozesse in biologischen Systemen erforscht werden /35/. Ein Vergleich der photosynthetischen Aktivität unterschiedlicher Getreidesorten dürfte von unmittelbar praktischem Interesse sein /36/.

c) Die Untersuchung von thermischen Eigenschaften und Phasenübergängen

Bei transparenten Proben kann die optische Dichte photometrisch bestimmt werden. Setzt man die in Abschnitt 2.2 dargelegten Theorien des Photoakustischen Effekts als gültig voraus, so lassen sich in einem photoakustischen Experiment Wärmekapazitäten und Temperaturleitwerte von Festkörpern messen /24,38/. Dünne Metall- und Polymerschichten eignen sich besonders zu diesem

Zweck. Eine interessante Anwendung der Methode stellt die Messung der Wärmeleitfähigkeit einer Polyethylenfolie in Abhängigkeit vom Verstreckungsgrad dar /39/.

Abweichungen von der zur absoluten Temperatur reziproken Abhängigkeit des PA-Signals deuten auf Phasenumwandlungen in dem untersuchten Festkörper hin /40/. Wenn mit dem Phasenübergang eine latente Wärme, z.B. die Schmelzwärme, verbunden ist, so wird eine besonders drastische Diskontinuität in der Temperaturabhängigkeit des Photoakustischen Effektes beobachtet /41/.

Neben diesen weitgehend systematisch erschlossenen Arbeitsgebieten im UV-VIS-Bereich gibt es zahlreiche Sonderanwendungen von technischem, medizinischem und biologischem Interesse /42/. Hier ist vor allem die Möglichkeit der zerstörungsfreien Erstellung von Tiefenprofilen hervorzuheben /43/. Photographische Filme und Pflanzenteile weisen eine dazu geeignete Schichtstruktur auf /44,45/. Die gleichzeitige Erfassung verschiedener Schichtdicken wird mit Hilfe eines Autokorrelationsverfahrens möglich /46/.

1.3.1 Photoakustische Spektroskopie im IR-Bereich

Vom ultravioletten zum infraroten Spektralbereich nimmt die Energie eines Photons um etwa zwei Zehnerpotenzen ab. Darüberhinaus sind die im IR-Bereich verfügbaren Kontinuumsstrahler intensitätsschwächer als die Lichtquellen für den UV-VIS-Bereich. Von wenigen Ausnahmen abgesehen /47/, wurden IR-PAS-Experimente daher entweder mit Laseranregung /48/ oder in IR-Interferometern (Fourier-Transform-IR-PAS) /49/ ausgeführt.

Obwohl die Fourier-Transform (FT) -IR-PAS ebenso wie die PAS im UV-VIS-

Bereich eine gasgekoppelte photoakustische Technik ist, wird bei dieser Methode das PA-Signal nicht in der Frequenz- sondern in der Zeitdomäne ausgewertet. Die Form des anregenden Lichtpulses (Interferogramm), der ein fouriertransformiertes optisches Frequenzspektrum darstellt, entspricht ebenso einem breiten Spektrum thermischer Oszillationen. Die thermische Eindringtiefe (s.Abschnitt 2.1) variiert mit der Wellenzahl. Dies führt zu einer artifiziellen Verzerrung der Bandenintensitäten innerhalb eines FTIR-PA-Spektrums /50/. Eine Lösung dieses Problems bietet ein Interferometer, mit dem das photoakustisch detektierte Interferogramm durch schrittweise Spiegelbewegung und zusätzliche monofrequente Modulation erstellt wird /51/.

Ungeachtet dieser Problematik der FTIR-PAS geben die Kompatibilität kommerzieller PAS-Detektoren mit FTIR-Spektrometern und der für die chemische Analytik interessantere IR-Spektralbereich der FTIR-PAS gegenüber der PAS im UV-VIS-Bereich die bessere Chance für eine breitere praktische Anwendung.

1.4 Verwandte photothermische Methoden

Wie in Abschnitt 1.1 ausgeführt, kann jede durch optisch erzeugte Temperaturoszillationen ausgelöste Zustandsänderung der Probe oder des umgebenden Mediums zur Detektion thermischer Desaktivierungsprozesse herangezogen werden.

Grenzt an den zu untersuchenden Feststoff eine Flüssigkeit, so können die in Grenzflächennähe auftretenden Oszillationen des Brechungsindex durch die Ablenkung eines Laserstrahls meßbar gemacht werden (Mirage-Effekt) /52/.

Diese unter der Bezeichnung PDS (Photothermal Deflection Spectroscopy) bekannt gewordene Methode eignet sich besonders für die Untersuchung von Prozessen an der Grenzfläche fest/flüssig. Dazu gehören elektrochemische Reaktionen an Elektrodenoberflächen /53/ und Adsorptionsprozesse /54/. Auch auf diese, der gasgekoppelten PAS eng verwandte Methode lassen sich Fourier-Transformationstechniken übertragen /55/.

Die Temperaturoszillationen im Innern einer festen Probe sind von mechanischen Spannungen begleitet. Bei Flüssigkeiten macht sich die thermische Expansion bemerkbar, die einen entspechenden Druck auf die Gefäßwände ausübt. Diese thermoelastischen Effekte lassen sich mit Hilfe piezoelektrischer Druckaufnehmer (Keramiken, Folien) detektieren /56/. Da die Effizienz thermoelastischer Effekte mit wachsender Modulationsfrequenz steigt, eignet sich die piezoelekrische Detektion insbesondere für Pulsexperimente /57/.

Auch in der Gas-PAS werden Temperatur- und Druckoszillationen im absorbierenden Medium selbst detektiert. Der akustischen Impedanz von Gasen angemessen, werden hier wie in der gasgekoppelten PAS Mikrophone als Druckwandler eingesetzt /58/. Anwendungsgebiete der Gas-PAS wurden bereits in Abschnitt 1.2 aufgezählt.

Der Vollständigkeit halber sind abschließend noch die Photothermische Radiometrie /59/ und der Thermal-Lens-Effekt /60/ als der gasgekoppelten PAS nur entfernt verwandte Methoden zu nennen.

1.5 Problemstellung

Die theoretischen und meßtechnischen Grundlagen für eine quantitative spektroskopische Charakterisierung lichtstreuender Proben (polykristalline

Pulver, Körperfarben, Gewebe) mit Hilfe der Remmisionsspektroskpie sind im Vergleich zu anderen physikalisch-chemischen Meßmethoden relativ spat gelegt worden. Als Meilensteine auf dem Weg zu einer praktischen Nutzung der Remissionsspektroskopie sind die Kubelka-Munk-Theorie aus dem Jahre 1931 [61] sowie ähnliche theoretische Ansätze /62/ und die ersten kommerziellen Remissions-Spektralphotometer im Jahre 1938 /63/ anzusehen. Doch blieben die Einsatzmöglichkeiten der Remmisionsspektroskopie insbesondere fur den Bereich der chemischen Analytik begrenzt, da die zur Auswertung der Meßergebnisse benötigten Theorien nur auf eine beschrankte Auswahl von Probentypen anwendbar sind.

Diese Gründe mögen zu der an die wiederentdeckte PAS gerichteten Erwartung geführt haben, quantitative, von Streuprozessen unbeeinflußte Absorptionsspektren optisch inhomogener Proben direkt meßbar zu machen [13,64]. Diese Hoffnung schlug rasch in Enttäuschung um, da theoretische [65] wie experimentelle /66-68/ Arbeiten die methodische Aquivalenz von PAS und Remissionsspektroskopie zu beweisen schienen. Sollte dies allgemein zutreffen, wäre die PAS wegen des größeren apparativen Aufwandes, des schlechteren Signal/Rausch-Verhaltnisses und der geringeren spektralen Auflosung die meßtechnisch redundante Methode.

Eine Analyse der Literatur zeigt, daß in der Tat mit der PAS meist Proben untersucht worden sind, die sich aufgrund ihres hohen Streu- und ihres geringen Absorptionsvermogens in idealer Weise fur die Remmisionsspektroskopie eignen. Dazu gehoren an Al_2O_3- und SiO_2-Oberflachen adsorbierte Farbstoffe und Übergangsmetallionen [69,70] sowie chemisch modifizierte SiO_2-Oberflachen /71/, Pharmaka in nichtabsorbierenden Fullstoffen wie $MgCO_3$ [72], Dunnschichtchromatogramme /73,74/ und die Oxide der Seltenen Erden [11,13,66, 75-77]. So bleibt es beispielsweise fur einen Remissionsspektroskopiker

schwer verständlich, daß die feinstrukturierten Spektren von Seltenerdoxiden für einen Leistungsnachweis der PAS herangezogen wurden. Abbildung 1-1 demonstriert am Beispiel des Remissionsspektrums von Er_2O_3 (polykristallines Pulver), welche spektroskopische Information bei einer Vergrößerung der mit einem Remissionsspektrometer (s. Abschnitt 3.5) erreichbaren spektralen Bandbreite von $\Delta \lambda = 0{,}25$ nm auf eine für die PAS realistische Auflösung von $\Delta \lambda = 4$ nm verlorengeht.

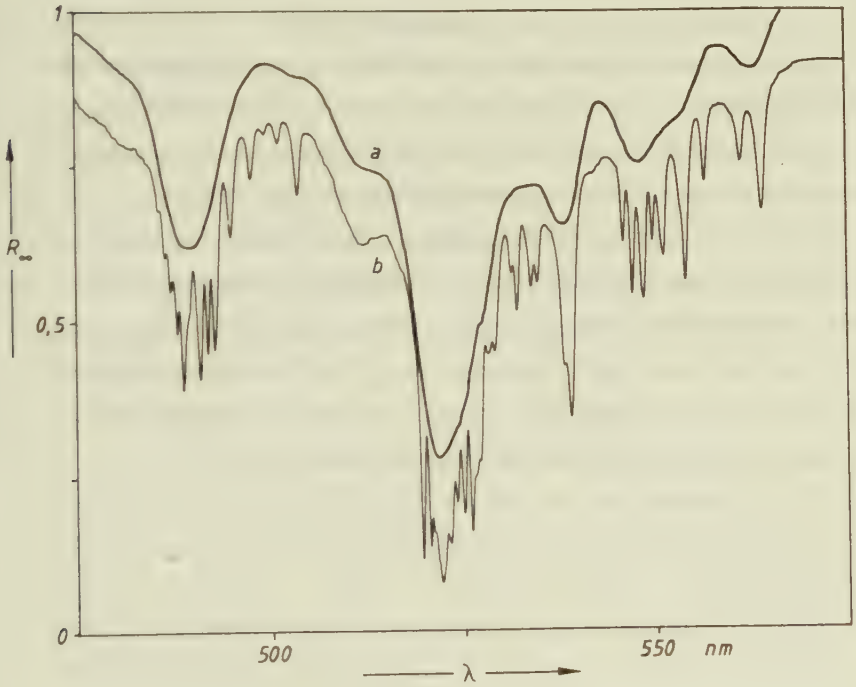

Abbildung 1-1 :
Remissionsspektrum von Er_2O_3-Pulver bei einer spektralen Bandbreite von $\Delta \lambda = 4$ nm (a) und $\Delta \lambda = 0{,}25$ nm (b)

Der Einfluß des für die PAS spezifischen Meßparameters einer variablen Modulationsfrequenz auf Spektren und Konzentrationsmessungen wird theoretisch nur in grober Näherung diskutiert /66/, experimentelle Ergebnisse liegen nicht vor.

Angesichts dieser Situation macht sich die vorliegende Arbeit zur Aufgabe, die Beziehung zwischen PAS und Remissionsspektroskopie für solche Proben zu untersuchen, die sich aufgrund ihres hohen Absorptionsvermögens für eine remissionsphotometrische Messung weniger eignen.

Der Einfluß der Modulationsfrequenz auf die PA-Spektren lichtstreuender, stark absorbierender Proben sowie auf quantitativ-analytische Meßreihen wird zunächst anhand eines anschaulichen Modells diskutiert und die theoretische Voraussage durch frequenzabhängige PAS-Messungen überprüft.

Die in diesem Methodenvergleich gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich einer Optimierbarkeit der PAS werden in einem stärker anwendungsbezogenen Teil dieser Arbeit zur Lösung einiger konkreter Praxisprobleme eingesetzt.

Um die experimentellen Zielsetzungen dieser Arbeit zu erreichen, wurde ein PA-Spektrometer konstruiert und gebaut, das auch bei hohen Modulationsfrequenzen analytisch nutzbare Meßergebnisse liefert.

2 THEORIE

2.1 Theorien des Photoakustischen Effektes für optisch homogene Proben

Die strahlungslose Desaktivierung eines Moleküls oder eines Kristalls (Abschnitt 1.1) bildet die Ursache für eine Reihe thermischer und mechanischer Prozesse in der Probe und im Kopplungsgas, deren Abfolge und Zusammenwirken das akustische Signal erzeugt. Dabei kann zwischen einem thermoakustischen und einem thermoelastischen Beitrag zu dem komplexen Mechanismus von Energieumwandlung und Energietransport unterschieden werden. Da die Dämpfung thermischer Wellen mit wachsender Modulationsfrequenz exponentiell zunimmt, elastische Wellen sich aber bei hohen Frequenzen praktisch ungedämpft in einem Festkörper ausbreiten, vernachlässigen viele Theorien je nach beschriebener Meßmethode einen dieser beiden Beiträge zum Photoakustischen Effekt (PAE).

In der gasgekoppelten PAS ist der oszillierende Wärmetransport in der Probe und in einer angrenzenden Gasschicht für die Erzeugung des PA-Signals von entscheidender Bedeutung. Die meisten Theorien des gasgekoppelten PAE /9,64,78,79/ gehen von der eindimensionalen Wärmediffusionsgleichung aus:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \qquad (2.1)$$

Dabei ist α der Temperaturleitwert:

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho \cdot C_v} \qquad (2.2)$$

Die Differentialgleichung (2.1) gilt in den wärmequellenfreien Bereichen des betrachteten Systems (optisches Fenster, Kopplungsgas, Probenträger). Sie verknüpft das Skalarfeld der Temperatur mit dem Skalarfeld der Divergenz des im System auftretenden Wärmeflusses /80/. Aus diesem Grunde läßt sich Gl. (2.1) auch für den Bereich der lichtabsorbierenden Probe erweitern. Die mit der Modulationsfrequenz ν oszillierende Wärmequelle wird als Beitrag zur Divergenz des Wärmeflusses berücksichtigt:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\beta \cdot I_o \cdot \eta}{2\kappa} \cdot \exp(\beta x) \cdot \{1 - \cos \omega t\} \qquad (2.3)$$

In Gl. (2.1) bis Gl. (2.3) ist κ die spezifische Wärmeleitfähigkeit, ρ die Dichte und C_v die Wärmekapazität des jeweils betrachteten Bereiches. Die optische Dichte β hängt mit dem für den Chemiker vertrauteren molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε über folgende Beziehung zusammen:

$$\beta = 2{,}303 \cdot \varepsilon \cdot c \qquad (2.4)$$

Die Bestrahlungsleistung I_o wird mit der Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ moduliert, und η gibt den Bruchteil der absorbierten optischen Leistung an, der strahlungslos desaktiviert wird (photoakustische Quantenausbeute).

Diese für die drei Bereiche Probenunterlage, Probe und Kopplungsgas aufgestellten Differentialgleichungen werden unter der Annahme vereinfachender Randbedingungen gelöst /64/. Bei der Interpretation der Ergebnisse wird von einem Dämpfungsgesetz für thermische Wellen Gebrauch gemacht, das streng nur im wärmequellenfreien Medium gilt /81/. Danach ist die Wegstrecke μ, über welche die Amplitude einer thermischen Welle auf den Bruchteil 1/e ihres

Anfangswertes gedämpft wird, durch

$$\mu = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \qquad (2.5)$$

gegeben. In Übereinstimmung mit der englischsprachigen Literatur wird diese als thermische Diffusionslänge oder thermische Eindringtiefe bezeichnete Größe für den Bereich der Probe mit dem Index s (sample) und für den Bereich des Kopplungsgases mit dem Index g (gas) versehen.

Von den oben erwähnten Theorien des PAE zeichnet sich die von ROSENCWAIG und GERSHO /64/ durch ihre Anschaulichkeit aus. Hier ist besonders das Modell des akustischen Kolbens zu nennen, einer an die Probe grenzenden Gasschicht, deren isobare Expansion die mit dem Mikrophon detektierten adiabatischen Zustandsänderungen des Kopplungsgases bewirkt.

Auf eine eingehendere Beschreibung der Rosencwaig-Gersho-Theorie (RG-Theorie) wird hier verzichtet, da die im folgenden beschriebenen Experimente im Rahmen eigener Modellvorstellungen interpretiert werden, die lediglich die mit Gl. (2.5) gegebene Dämpfungsfunktion einer thermischen Welle benötigen. Für die Diskussion der Ergebnisse muß jedoch auf eine Erweiterung der RG-Theorie durch MC DONALD und WETSEL /79,82/ hingewiesen werden, die einen zusätzlichen Beitrag der thermischen Expansion der Probe (thermoelastischer Effekt) berücksichtigen. Dieser ist bei kleinen optischen Dichten und hohen Modulationsfrequenzen nicht mehr zu vernachlässigen.

Abschließend ist noch auf die Arbeiten von PELZL und BEIN /83/ aufmerksam zu machen. Diese Autoren stellen den Photoakustischen Effekt und die zugehörigen Theorien in einen umfassenderen physikalischen Zusammenhang.

2.2 Theorien der diffusen Reflexion

Voraussetzung für das Verständnis des Photoakustischen Effektes an lichtstreuenden Proben ist ein einfaches Modell der optischen Prozesse im Inneren eines makroskopischen Systems. Während die Theorie der molekularen Lichtstreuung von RAYLEIGH /84/ und die MIEsche Theorie der Lichtstreuung und Lichtabsorption an Partikeln beliebiger Größenordnung /85/ die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit einem Einzelteilchen beschreiben, gehen die sogenannten Kontinuumstheorien von der Strahlungstransport-Gleichung /86,87/ aus, welche die Intensitätsänderung eines in eine streuende Probe eindringenden monochromatischen Lichtbündels beschreibt.

Die Berechnung der winkelabhängigen Intensitätsverteilung des gestreuten Lichtes läßt sich mit Hilfe der SCHUSTERschen Näherung /88/ umgehen, die das Strahlungsfeld in zwei gegenläufige, parallele Strahlungsflüsse aufteilt. Auf dieser Näherung beruht auch die bereits zitierte Theorie von KUBELKA und MUNK /61/, die im folgenden kurz skizziert werden soll.

Diese Theorie setzt die diffuse Bestrahlung der Probe voraus, um eine isotrope Winkelverteilung der Lichtintensität innerhalb der Probe zu gewährleisten. Bei einer dichten Packung der Streuzentren bildet sich auch bei gerichteter Einstrahlung bereits in einer dünnen, oberflächennahen Zone die geforderte Intensitätsisotropie aus. Unter diesen Bedingungen entspricht die mittlere Weglänge der diffusen Strahlung in einem Schichtelement dessen doppelter Schichtdicke. Definiert man phänomenologische Absorptions- und Streukoeffizienten k und s, so erhält man mit $2k \equiv K$ und $2s \equiv S$ ein Paar simultaner Differentialgleichungen, die den Absorptions- und Streuprozeß in der Probe beschreiben. Dabei ist I die ins Probeninnere fortschreitende, J die reflektierte Lichtintensität:

$$-\frac{dI}{dx} = -(K+S)I + SJ \qquad (2.6)$$

$$-\frac{dJ}{dx} = -(K+S)J + SI \qquad (2.7)$$

Für eine opake Probe theoretisch unendlicher Schichtdicke führt die Integration von Gl. (2.6) und Gl. (2.7) zu der bekannten Kubelka-Munk-Funktion:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \qquad (2.8)$$

Die Kubelka-Munk-Funktion $F(R_\infty)$ (KM-Funktion) verknüpft das diffuse Reflexionsvermögen (Remission) mit phänomenologisch definierten optischen Konstanten der Probe.

Eine Variante der Kubelka-Munk-Theorie (KM-Theorie) wurde von KUBELKA /89/ entwickelt. Sie soll in Abschnitt 4.1 die Basis für eine Berechnung der Wärmequellenverteilung in einem streuenden Medium bilden.

Ebenfalls auf der allgemeinen Strahlungstransport-Gleichung beruhen die Theorien von PITTS und GIOVANELLI /90/ sowie von ROZENBERG /91/. Sie lassen im Gegensatz zur KM-Theorie auch anisotrope Intensitätsverteilungen in der Probe zu. Wie neuere Arbeiten von HECHT /92/ zeigen, ist bei praktischen Anwendungen die KM-Theorie diesen theoretisch anspruchsvolleren Ansätzen äquivalent.

Bei einer geringen Dichte der Streuzentren und kleinen Schichtdicken ist die von der KM-Theorie geforderte Umwandlung eines parallel einfallenden Lichtbündels in eine isotrope Streuverteilung nicht möglich. Sind die absorbierenden und streuenden Partikel darüberhinaus in ein Medium mit einem Brechungsindex $n > 1$ eingebettet, so treten reguläre Reflexionen an den

Phasengrenzflächen auf. Auf solche Situationen sind die Theorien von RYDE /93/ und DUNTLEY /94/ anwendbar. Die Beschreibung zusätzlicher optischer Prozesse wie unterschiedlicher Vorwärts- und Rückwärtsstreuung und die Annahme eines die Probe ungestreut passierenden Intensitätsanteils läßt jedoch die Zahl der zu bestimmenden Konstanten bis auf acht steigen.

Im Hinblick auf die im folgenden Abschnitt 2.3 zu diskutierenden Theorien des PAE an lichtstreuenden Proben soll noch die Theorie von MELAMED /95/ erwähnt werden. Diese korreliert die Meßgröße R_∞ mit den optischen Eigenschaften des Einzelteilchens. Die Melamed-Theorie ist nur auf Pulver aus kugelförmigen Partikeln einheitlichen Durchmessers d anwendbar, wobei die Bedingung $d \gg \lambda$ eine weitere Einschränkung bedeutet.

2.3 Theorien des Photoakustischen Effektes für lichtstreuende Proben

Die Arbeiten über den Einfluß der Lichtstreuung auf den PAE an optisch und damit auch thermisch inhomogenen Proben lassen sich in zwei Gruppen einteilen. Zur Interpretation konkreter photoakustischer Meßergebnisse wurden zahlreiche einfache Modelle, meist Modifikationen der RG-Theorie, vorgeschlagen /67,70,96-98/. Daneben gibt es auch umfassendere, grundlegende Theorien /65,99-101/, denen leider oft ein direkter experimenteller Bezug fehlt.

In der Regel werden photoakustische Experimente an Pulvern diskutiert. Dabei bleibt zunächst die Phasenheterogenität der Proben unberücksichtigt, lediglich der Einfluß der Lichtstreuung auf das PA-Signal wird untersucht.

In einer ersten Arbeit mit dieser Thematik unterscheiden MONAHAN und NOLLE /96/ zwischen den Grenzfällen hoher Absorption und großen Streuver-

mögens. Diese werden in den spektralen Absorptions- und Remissionsbereichen eines Halbleiters realisiert. Während im Bereich großer Absorption die RG-Theorie gelten soll, wird das auf die Bestrahlungsintensität I_o normierte PA-Signal S^{PA}_{norm} bei kleinem Absorptions- und großem Steuvermögen dem in der Probe absorbiertem Bruchteil von I_o, $I_o(1-R_\infty)$, proportional gesetzt. Die Beziehung zwischen der optischen Dichte β des homogenen Festkörpers und dem meßbaren Absorptionsvermögen des Pulvers wird über die Melamed-Theorie (s. Abschnitt 2.2) hergestellt.

In einer neueren Arbeit von MEICHENIN und AUZEL /97/ wird dieser Ansatz weiter ausgeführt. Zu diesem Zweck wird das aus der Remissionsspektroskopie wohlbekannte Verfahren, den Absorptionskoeffizienten eines Farbglases transmissionsspektroskopisch zu bestimmen, dieses nachträglich zu pulverisieren und die gemessene Remission R_∞ mit der nun aus der Melamed-Theorie berechenbaren Remission zu vergleichen, auf die PAS übertragen. Dies geschieht wieder unter der Annahme $S^{PA}_{norm} \propto (1-R_\infty)$.

Auch die Vermutung von FREEMAN, FRIEDMAN und REICHARD /67/, mit der Darstellung eines PA-Spektrums in Form seiner KM-Funktion dem Absorptionsspektrum einer streuenden Probe am nächsten zu kommen, impliziert die Annahme einer Proportionalität zwischen dem PA-Signal und der Meßgröße $(1-R_\infty)$. Dabei wird, wie auch in einer anderen Arbeit /70/, erstaunlicherweise das Lösungsspektrum, nicht etwa das Transmissionsspektrum eines Einkristalls der untersuchten Substanz als anzustrebendes Ideal angesehen. KING, DAVIDSON und PHILLIPS übertragen die versuchsweise Anwendung der KM-Theorie auf quantitative PAS-Experimente.

BURGGRAF und LEYDEN /70/ benutzen die hyperbolische Lösung der Strahlungstransport-Gleichung nach Kubelka (s. Abschnitt 2.2), um die in einem streuenden Medium von dem Lambert-Beerschen Gesetz abweichende Intensitätsverteilung

innerhalb der Probe zu berechnen. Die resultierende Wärmequellenverteilung wird in den Rosencwaig-Gersho-Formalismus eingefügt, indem sie dort die auf dem Lambert-Beerschen Gesetz beruhende Wärmequellenverteilung einer optisch homogenen Probe ersetzt.

Diese Arbeit gab wichtige Anregungen für die Erstellung des in Abschnitt 4.1 vorgestellten eigenen Modells. Sie soll dort näher diskutiert werden.

Zu den ersten theoretisch anspuchsvolleren Arbeiten zählt die von HELANDER, LUNDSTRÖM und MC QUEEN /99/. Diese Autoren geben die Intensitäts- und Wärmequellenverteilung in einem lichtstreuenden Medium in Rahmen eines statistischen Modells der Photonenbewegung an, um dann die modifizierte Wärmetransportgleichung (2.3) nach dem von Rosencwaig und Gersho vorgeschlagenen Verfahren zu lösen. Die physikalische Interpretation des Ergebnisses besteht in der allgemeinen Aussage, daß das Einbringen von Streuzentren in ein Medium gegebener optischer Dichte das PA-Signal vergrößert. Die überarbeitete Theorie wurde in einer Publikation von HELANDER /100/ erneut vorgestellt.

Die Theorie von YASA, JACKSON und AMER erhebt den Anspruch, auf alle photoakustischen und photothermischen Detektionsmethoden anwendbar zu sein/65/. Die Deutung eines konkreten PAS-Experimentes ist daher a priori von dieser Theorie nicht zu erwarten. Kernstück der Arbeit ist wiederum eine eindimensionale Intensitätsverteilungsfunktion. Diese ist in ihrer allgemeinen Form physikalisch nicht mehr interpretierbar, obwohl die Ableitung von der Strahlungstransport-Gleichung ausgeht und sich der Schusterschen Näherung bedient (s. Abschnitt 2.2).

Neu gegenüber den vorausgegangenen und oben referierten Theorien des PAE an Pulvern ist die Berücksichtigung der thermischen Probenexpansion als Beitrag zum PA-Signal. Der Heterogenität der Probe wird durch die Einführung

sogenannter effektiver thermischer Parameter Rechnung getragen. Dies sind gewichtete Mittelwerte der thermophysikalischen Daten des Feststoffes und des Kopplungsgases.

Die Diskussion von Spezialfällen führt für die gasgekoppelte PAS wieder zur Proportionalität von PA-Signal und integral absorbierter Lichtintensität.

Die Arbeit von MONCHALIN, BERTRAND, ROUSSET und LEPOUTRE beschränkt sich auf die Beschreibung des gasgekoppelten PAE an Pulvern und porösen Festkörpern bei niedrigen Modulationsfrequenzen ($f \leq 50$ Hz) /101/. Erstmals wird die Expansion des Kopplungsgases in den Hohlräumen der Probe in die Berechnung des PA-Signals einbezogen. Dies und auch die Anwendung der Theorie von Ryde (s. Abschnitt 2.2) zur Ermittlung der räumlichen Wärmequellenverteilung ist vor dem Hintergrund experimenteller Arbeiten an locker gepackten Asbestfaserproben zu sehen (ca. 10% Feststoffanteil am Probenvolumen).

Wie alle anderen Theorien sagt auch diese die Proportionalität von PA-Signal zur Differenz $(1-R_\infty)I_0$ zwischen eingestrahlter und reflektierter Lichtintensität voraus. Aufgrund der Komplexität optischer, thermischer und akustischer Prozesse kommen die Autoren zu dem Schluß, daß eine quantitative Analyse photoakustischer Meßergebnisse an lichtstreuenden und heterogenen Proben nur innerhalb einer beschränkten Variationsbreite eines bestimmten Probentyps möglich und sinnvoll ist.

3 APPARATIVES

Ein wesentlicher Bestandteil der vorliegenden Arbeit ist die Konzeption und der Bau eines PA-Zweistrahlspektrometers, das auch bei hohen Modulationsfrequenzen (f > 1000 Hz) analytisch brauchbare Meßergebnisse liefert. Dies ist die Voraussetzung sowohl für die experimentelle Verifizierung des in Abschnitt 4.1 vorgestellten theoretischen Modells als auch für die Bearbeitung der anwendungsbezogenen Themen in den Kapiteln 5 und 6.

Die Anschaffung eines kommerziellen Gerätes für ein spektroskopisch ausgerüstetes Labor ist unwirtschaftlich, da fast alle für einen Eigenbau erforderlichen Geräte (Lampen, Monochromatoren, Verstärker) zur Verfügung stehen und zusätzlich beschaffte Komponenten auch auf vielen anderen Arbeitsgebieten weiterverwendet werden können. Überdies fehlen dem einzigen noch kommerziell gebauten PA-Spektrometer (Modell OAS 400 der EDT-Research, London) die für eine meßtechnische Weiterentwicklung notwendigen Variations- und Optimierungsmöglichkeiten.

Auch die bereits beschriebene Modifikation eines konventionellen UV-VIS-Spektralphotometers /102/ ist unbefriedigend, da die für PAS-Experimente erforderliche Anregungsintensität um Größenordnungen über der für Transmissionsmessungen benötigten liegt.

3.1 PA-Spektrometer in der Literatur

Auf den ersten Blick gleicht der optische Aufbau eines PA-Spektrometers dem eines konventionellen Spektralphotometers. Bei einem PA-Spektrometer wird jedoch der Detektor von der in einem abgeschlossenen Gasvolumen befindlichen

Probe selbst gebildet (s. Abschnitt 1.1). Die Kompensation spektraler und zeitlicher Änderungen der Lichtquellenintensität muß über einen zweiten, im Unterschied zu einem Zweistrahlphotometer von dem Proben-Detektorsystem unabhängigen Referenzdetektor erfolgen. Dieser Referenzdetektor darf keine eigene spektrale Leistungskennlinie haben, wie z.B. eine in /70/ zur Kompensation verwendete Photodiode.

In den meisten kommerziellen Geräten (OAS 400, PAR 6001) kommen Pyrometer zum Einsatz /19/. Die Alternative hierzu ist ein zweiter PA-Detektor mit einem wellenlängenunabhängig absorbierenden Schwarzkörper als Probe /24,26-28,103/. Die Verwendung eines zweiten PA-Detektors (PA-Zelle) wirkt sich allerdings in der Regel negativ auf das Signal/Rausch-Verhältnis aus. Sofern jedoch identische Proben- und Referenzzellen verwendet werden /26/, können z.B. bei der Aufnahme (modulations-)frequenzabhängiger Spektren akustische Resonanzphänomene /104/ unberücksichtigt bleiben. Ebensowenig stören die bei mechanischer Modulation gegebenen Toleranzen des Choppergleichlaufs.

Eine Strahlteilung mit Hilfe eines rotierenden Sektorspiegels, wie sie in kommerziellen Spektralphotometern üblich ist, bewirkt eine bei beiden Methoden meßtechnisch erwünschte Modulation des Signals. In der PAS kommt der Frequenz dieser Modulation jedoch darüberhinaus eine in Kapitel 2 und 4 diskutierte physikalische Bedeutung zu, so daß eine durch die begrenzte mechanische Belastbarkeit dieses Bauelementes gegebene Beschränkung auf eine maximale Modulationsfrequenz von etwa 100 Hz /24,103/ für bestimmte Anwendungen unerwünscht ist.

Sind höhere Modulationsfrequenzen erforderlich, so muß ein feststehender Strahlteiler verwendet werden. Diese Funktion erfüllt meist eine Quarzplatte /19,26,105,106/. Die in Abschnitt 3.3 näher untersuchte Problematik der Verwendung einer Quarzplatte als Strahlteiler wird in dem OAS 400-Gerät durch

den Einbau eines polierten Aluminiumnetzes umgangen, das die für das Referenzpyrometer benötigte Intensität aus dem Hauptstrahlengang ausblendet.

Die meisten, oft nur für wenige Einzelexperimente gebauten PA-Spektrometer liefern bezüglich der Lampenintensitätsverteilung unkorrigierte Einstrahlspektren, die nachträglich anhand eines zuvor aufgenommenen Lampenemmisionsspektrums auf die Anregungsintensität bezogen werden müssen /33,75, 96,99,107/. Die Reproduzierbarkeit eines Meßergebnisses wird bei diesem Verfahren weniger durch das Signal/Rausch-Verhältnis sondern vielmehr durch die zeitliche Konstanz von Lampenleistung und Modulationsfrequenz bestimmt.

Kürzlich wurde eine PA-Pseudozweistrahl-Apparatur vorgestellt, deren Funktionsweise die Problematik der Strahlteilung und die Nachteile des Einstrahlbetriebes umgeht, indem Proben- und Referenzzelle mit einer Frequenz von 1,7 Hz alternierend in den Strahlengang einer Einstrahlanordnung gebracht werden /108/. Dabei wird eine entsprechende niederfrequente Modulation des Meßergebnisses S^{PA}_{norm} in Kauf genommen.

3.2 Eigenbau eines Zweistrahl-PA-Spektrometers

Das in Abb. 3-1 als Blockschaltbild dargestellte Zweistrahl-PA-Spektrometer besteht bis auf den eigentlichen Detektorteil aus kommerziellen Komponenten.

Als Lichtquelle dient eine 450 W Xenon-Höchstdrucklampe (Mod. XBO 450W/1 der Fa. Osram) in einem Lampengehäuse mit elliptischem Reflektor (Mod. ALH 220 der Fa. PRA). Die Lichtleistung kann mit Hilfe eines optischen Regelkreises langfristig konstant gehalten werden, so daß auch Einstrahlbetrieb möglich ist. Zwischen Monochromator und Lampe befindet sich ein Wasserfilter,

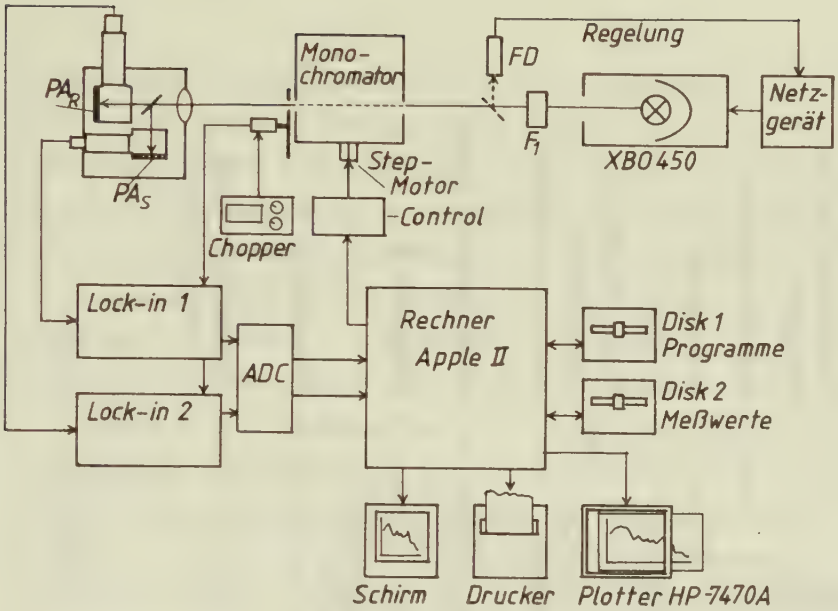

Abbildung 3-1 :
Blockdiagramm eines Zweistrahl-PA-Spektrometers
PA_R: Referenz-PA-Meßzelle, PA_S: Proben-PA-Meßzelle, FD: Feedback-Detektor
F_1: Wasserfilter, ADC: Analog-Digital-Wandler

das zur Schonung des Eintrittsspaltes einen Teil der intensiven Wärmestrahlung absorbiert.

Mit dem schrittmotorangetriebenen f/4 Gittermonochromator in Czerny-Turner-Aufstellung (Mod. "Metrospec" der Fa. Amko, Blazewellenlänge des verwendeten Gitters: 300 nm) steht ein nutzbarer Spektralbereich von λ = 250 nm bis λ = 800 nm zur Verfügung. Gegebenenfalls werden höhere Beugungsordnungen durch geeignete Kantenfilter (Fa. Schott) eliminiert.

Der für die PAS spezifische Teil der Apparatur bildet eine kompakte, an jedes kurzbrennweitige Lampen-Monochromator-System ansetzbare Baueinheit.

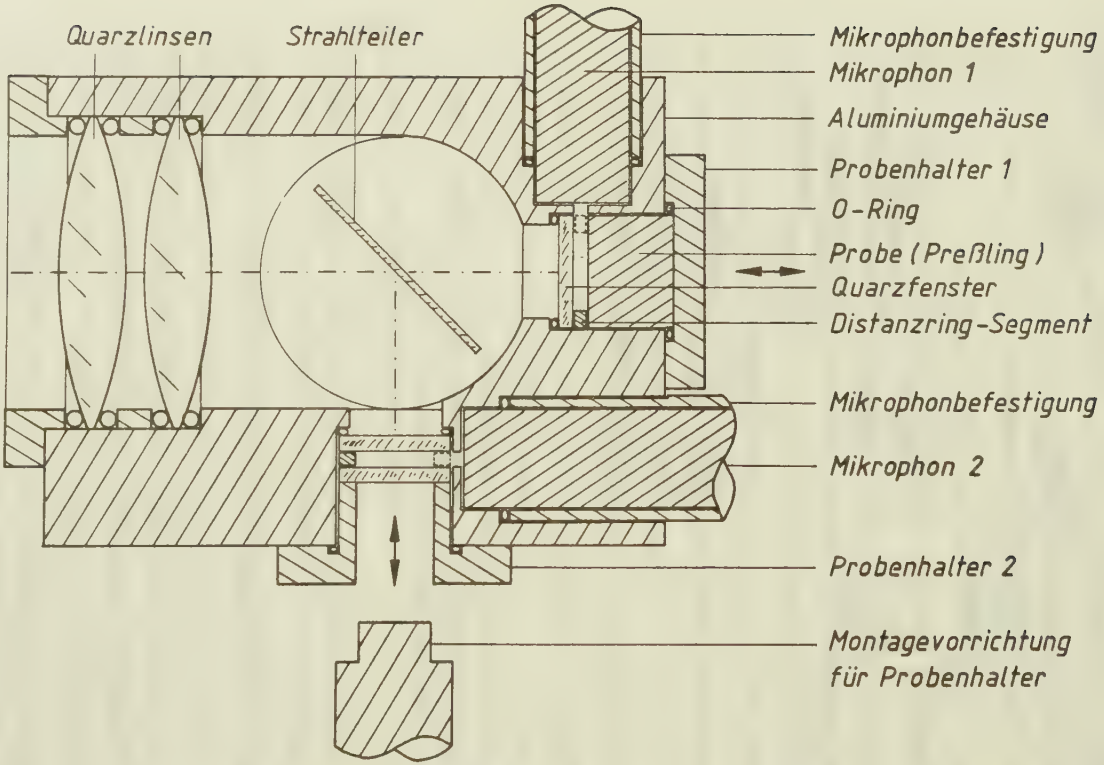

Abb. 3-2 : Zweistrahl-PA-Detektor mit integrierter Abbildungs- und Strahlteiloptik

Sie umfaßt den auf Schwingmetallen montierten optischen Chopper (Mod. 220 der Fa. HMS-Elektronik) sowie zwei in einen massiven, prismatischen Aluminiumblock (60x60x80 mm) gefräste identische PA-Meßzellen (Abb. 3-2). Dieses ebenfalls auf Schwingmetallen gelagerte Aluminiumgehäuse nimmt auch die Abbildungsoptik und den auswechselbaren Strahlenteiler auf (Quarzplatte oder teildurchlässiger Spiegel, s. auch Abschnitt 3.3). Vor den Lichteintrittsfenstern der PA-Zellen wird so ein gasdichter, evakuierbarer Hohlraum geschaffen, der zusätzlichen Schutz vor akustischen Störungen bietet.

Die Geometrie der Zellhohlräume (Zylinder von 11 mm Durchmesser und 2 mm Höhe) ermöglicht einen nahezu ungehinderten Austritt von remittiertem Streulicht /109/. Die eigentlichen Zellwände bestehen aus Teflon und können bei eventueller Verschmutzung leicht ausgetauscht werden. Mit einem für die Remissionsmessungen beschafften Weißstandard (Abschnitt 3.4) als Probe wurde ein PA-Signal gemessen, das mit ca. 0,1% der für die untersuchten Pigmente und Lacke zu erwartenden PA-Signale vernachlässigbar ist und nicht unbedingt auf Streulichtabsorption an den Zellwänden oder an der Mikrophonmembran zurückgeführt werden muß, da eine geringfügige Eigenabsorption des Weißstandards nicht auszuschließen ist.

Die als Ringsegmente mit quadratischem Querschnitt (2x2 mm) ausgebildeten Zellwände halten die Eintrittsfenster bei geöffneter Meßzelle in ihrer Position und pressen diese durch das Anschrauben eines Probenhalters gasdicht in einen O-Ring-Sitz. Die Eintrittsfenster bestehen aus 2mm dicken Quarzscheiben von 15 mm Durchmesser.

Diese Zellkonstruktion ermöglicht ein Volumen des Kopplungsgases von nur 0,2 cm^3, obwohl die Probenoberfläche im Hinblick auf remissionsphotometrische Vergleichsmessungen an identischen Proben 1,75 cm^2 beträgt. Geeignete Probenhalter gewährleisten eine gute Reproduzierbarkeit dieses kleinen Gasvolumens.

Die kleinen Zellvolumina und eine direkte Ankopplung der in O-Ringen gelagerten Mikrophone verhindern das Auftreten unerwünschter akustischer Resonanzen. Resonanzeffekte werden erst bei Modulationsfrequenzen über 7000 Hz beobachtet, also in einem genügenden Abstand zu dem in dieser Arbeit gewählten Frequenzbereich von f = 5 Hz bis f = 2000 Hz.

Für Pulverpreßlinge, geschüttete Pulver, transparente Lackfilme und Flüssigkeiten stehen jeweils spezielle Probenhalter zur Verfügung. Die Probenhalter für Pulverpreßlinge werden auch bei den remissionsspektroskopischen Vergleichsmessungen verwendet (s. Abschnitt 3.4). Für transparente Filme und Folien wurden Probenhalter mit einem Lichtaustrittsfenster aus Quarz entwickelt. Geschüttete Pulver und Flüssigkeiten können naturgemäß nur bei senkrechtem Lichteinfall untersucht werden. Die für diese Probentypen vorgesehenen zylindrischen Küvetten besitzen einen Quarzboden und können mit Hilfe einer Probenwechselvorrichtung bequem und erschütterungsfrei an der Unterseite des Detektorgehäuses montiert werden. Alle Probenhalter sind mit O-Ringen zum gasdichten Verschluß der PA-Zellen versehen.

Die mit identischen Meßmikrophonen (Mod. 4166 der Fa. Bruel & Kjaer) detektierten Proben- und Referenzsignale werden mit je einem Vorverstärker (Mod. 2619 der Fa. Bruel & Kjaer) sowie mit je einem Lock-in-Verstärker (Mod. 393 der Fa. Ithaco) auf eine maximale Ausgangsspannung von 10 V verstärkt. Ein mit den entsprechenden Schnittstellen ausgerüsteter Kleinrechner (Mod. Apple II, Hard- und Software: Fa. Karl Blome KG) steuert die Gitterdrehung im Monochromator und digitalisiert,speichert und korrigiert die vom Lock-in-Verstärker angezeigten PA-Signale (s. Abschnitt 3.3). Spektren können auf einem Plotter (Mod. 7470A der Fa. Hewlett-Packard) dargestellt, Meßreihen mit einem Matrixdrucker (Mod. PC-80238-C der Fa. NEC) dokumentiert werden.

3.3 Spezielle meßtechnische Aspekte der PAS

In diesem Abschnitt werden einige meßtechnische Besonderheiten der PAS sowie deren Berücksichtigung bei der Konzeption und dem Betrieb des zuvor beschriebenen PA-Spektrometers behandelt.

3.3.1 Intensitätsmodulation und PA-Signalform

In der Literatur ist im allgemeinen mit dem PA-Signal die am Ausgang des Lock-in-Verstärkers anliegende Gleichspannung gemeint, die dem Effektivwert einer sinusförmigen Wechselspannung entspricht. Die periodische Unterbrechung eines Strahlenbündels mit einer rotierenden Sektorenblende (Chopper) läßt jedoch in der Regel keine Sinusmodulation des Anregungslichtes und ebensowenig ein sinusförmiges PA-Signal erwarten. Am Beispiel der selbstgebauten Apparatur wird die Beziehung zwischen der durch die Geometrie von Strahlquerschnitt und Chopperblatt vorgegebenen Modulationsform und der Form der erzeugten PA-Signale untersucht.

Eine Photodiode (Mod. BPW 35 der Fa. AEG-Telefunken) detektiert den zeitlichen Intensitätsverlauf des Anregungsimpulses. Die Empfängerfläche erfaßt dabei das gesamte Spaltbild und befindet sich in der PA-Zelle in der Position einer Probenoberfläche. Die optischen Signalformen werden mit einem Transientenrecorder (Mod. 4202 Signal Averager der Fa. PAR) bei einer Modulationsfrequenz von 15 Hz aufgezeichnet. Die den verschiedenen Modulationsvariationen entsprechenden PA-Signale (Abb. 3-3 und Abb. 3-4) werden ebenfalls mit diesem Gerät registriert.

Die bei Variation des Chopperblattes beobachteten Modulationsformen lassen

sich in drei Gruppen einteilen: Bei einem kleinen Verhältnis von Strahlquerschnitt zu Blendenöffnung erfolgt nahezu reine Rechteckmodulation. Mit einer zunehmenden Zahl kleiner werdender Blendenöffnungen werden auch die Perioden konstanter Lichtintensität kürzer, die Modulation wird trapezförmig. Sind Strahlquerschnitt und Blendenöffnung etwa gleich groß, wird von dem Rotorsegment die Intensitätsverteilung über den Strahlquerschnitt (annähernd eine Gaußverteilung) abgetastet. Dies führt zu einer sinusähnlichen Modulation.

Alle von einer reinen Sinusfunktion abweichenden Modulationsformen lassen sich durch die Überlagerung einer Sinusgrundfrequenz mit entsprechend amplitudengewichteten Obertönen darstellen. Wegen des vergleichsweise langsamen Wärmetransports durch die Probe kann das PA-Signal der Anregungsintensität nur mit einer als relative Phasenverschiebung $\Delta \phi$ meßbaren Verzögerung folgen. Gleichzeitig wird nach Gl. 2.5 die Amplitude der höherfrequenten Fourier-Komponenten stärker als die der Grundfrequenz gedämpft. Als Folge hiervon weicht die Form der PA-Signale mit steigender Modulationsfrequenz immer deutlicher von der Form der optischen Anregungsimpulse ab (Abb. 3-3). Wird die Modulationsfunktion durch die Wahl eines geeigneten Chopperblattes der Sinusform angenähert, stimmen optische und akustische Signalformen innerhalb eines größeren Frequenzbereiches überein (Abb. 3-4).

Für praktische Anwendungen der PAS bleiben diese Überlegungen vor allem dann ohne Konsequenz, wenn eine zweite PA-Zelle zur Kompensation der Anregungsintensität verwendet wird. Das Phänomen einer frequenzabhängigen Signalform tritt in Proben- und Referenzdetektor in gleicher Weise auf und hat wegen der Division von Proben- durch Referenzsignal keinen Einfluß auf die Größe des so erhaltenen normierten PA-Signales S^{PA}_{norm}.

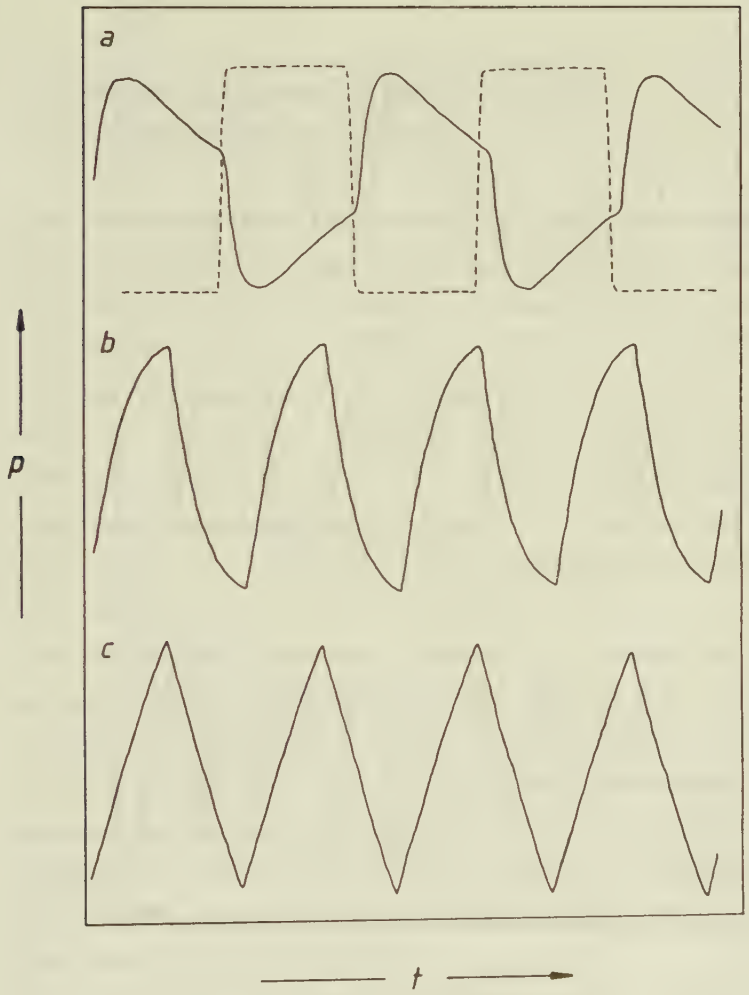

Abb. 3-3 :
PA-Signalformen bei einer Spaltbreite von 2mm und der Verwendung eines Chopperblattes mit zwei Blendenöffnungen
a: f = 2 Hz b: f = 10 Hz c: f = 100 Hz
gestrichelte Kurve: über die Probenoberfläche gemittelter, mit einer Photodiode detektierter zeitlicher Intensitätsverlauf der Bestrahlung

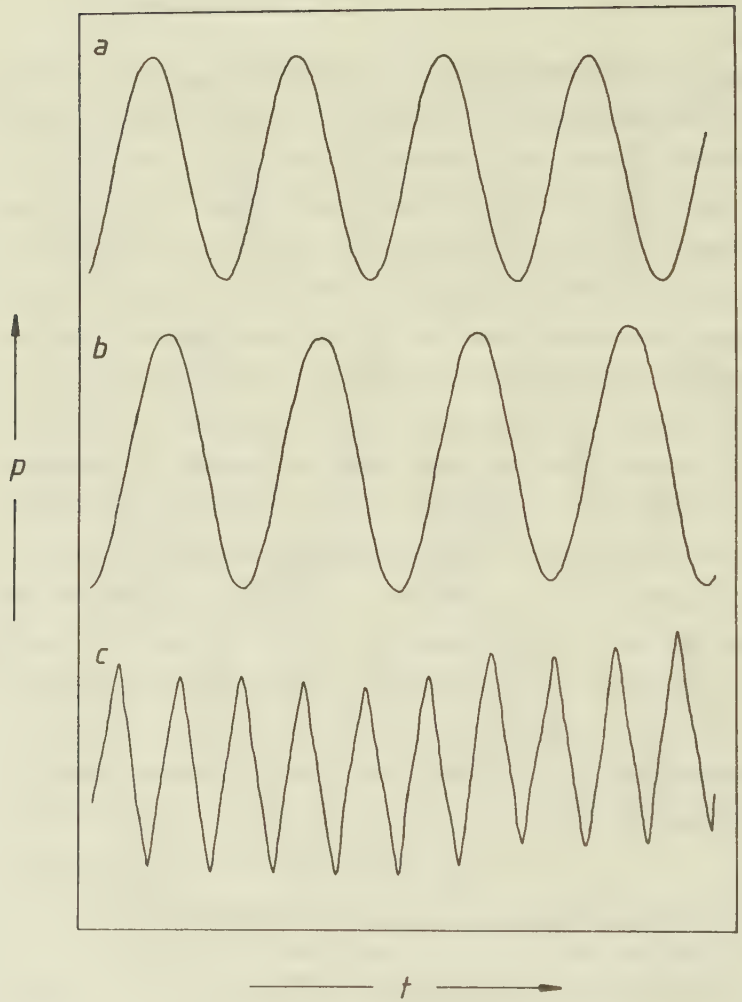

Abb. 3-4 :
PA-Signalformen bei einer Spaltbreite von 2 mm und der Verwendung eines Chopperblattes mit 30 Blendenöffnungen
a: f = 10 Hz b: f = 100 Hz c: f = 1000 Hz
Der über die Probenoberfläche gemittelte, mit einer Photodiode detektierte zeitliche Intensitätsverlauf der Bestrahlung stimmt mit der Form des PA-Signals bei f = 10 Hz und f = 100 Hz überein.

3.3.2 Kompensation der spektralen Intensitätsverteilung des Lampen-Monochromator-Systems

Wie bereits in Abschnitt 3.1 ausgeführt, ist in einem PA-Spektrometer für die Kompensation zeitlicher und spektraler Änderungen der Bestrahlungsintensität ein zweiter, vom Probensignal-Kanal unabhängiger Kanal für das Referenzsignal erforderlich.

Verwendet man eine zweite PA-Zelle als Referenzdetektor, so stellt sich zunächst die Frage nach einem geeigneten, spektral gleichförmig absorbierenden Schwarzstandard. In der Literatur variieren die Vorschläge hierfür von der mit einer Kerze berußten Quarzplatte /24/ bis zu einem nur unter großem Aufwand (Elektronenstrahlbeschichtung) herzustellenden glasartigen Kohlenstoff-Film /110/.

Für die Bedürfnisse dieser Arbeit erwies sich die Stabilität und Reproduzierbarkeit einer auf eine Quarzscheibe aufgerauchten, ca. 0,5 mm dicken Schicht des Rußes einer Acetylenflamme als ausreichend. Das in einem Spektralbereich von λ = 250 nm bis λ = 850 nm praktisch wellenlängenunabhängige diffuse Reflexionsvermögen R_∞ von weniger als 1% (bezogen auf einen Teflon-Weißstandard, s. Abschnitt 3.4) und die sehr effektive Signalerzeugung lassen dieser Referenzprobe gegenüber den ebenfalls erprobten Pigmentrußen den Vorzug geben.

Für die Ausblendung einer Referenzintensität hat sich in dieser Arbeit eine um 45° zur optischen Achse geneigte, 1 mm dicke Quarzplatte bewährt. Sie läßt bei λ = 500 nm etwa 90% der Bestrahlungsintensität auf die senkrecht stehende Probe fallen und reflektiert 10% des einfallenden Lichtes auf die waagerecht angeordnete Rußreferenz. In der Praxis werden so in Proben- und Referenzkanal PA-Signale gleicher Größenordnung erzeugt.

Da locker geschüttete Pulver und Flüssigkeiten nur in waagerechter Position des Probenhalters untersucht werden können, wird zu diesem Zweck die Funktion der beiden PA-Zellen vertauscht und die Quarzplatte durch einen teildurchlässigen Spiegel ersetzt. Dieser erzeugt bei λ = 500 nm ein Verhältnis von 90% Reflexion zu 10% Transmission. Im Unterschied zu einer Quarzplatte erleidet die Gesamtintensität besonders zum UV-Bereich hin merkliche Absorptionsverluste.

Während bei einem teildurchlässigen Spiegel die Absorption in einer Metall- und Metalloxidschicht zur spektralen Abhängigkeit des Strahlteilungsverhältnisses führt, bestimmt die den Fresnelschen Gleichungen gehorchende Lichtbrechung und Spiegelreflexion das spektrale Verhalten einer Quarzplatte. Dabei ist weniger die Dispersion des Brechungsindex wirksam, sondern wellenlängenabhängige Polarisatoreigenschaften des Lampen-Monochromator-Systems. Dies kann durch den Einbau einer als Analysator wirkenden Polarisationsfolie in den Strahlengang gezeigt werden (Abb. 3-5). Polarisationseffekte werden zudem durch die dem Brewster-Winkel α_p (für n = 1,5 ist $\alpha_p = 55^o$) nahekommende Neigung der Quarzplatte verstärkt.

Statt einer in der Literatur vorgeschlagenen Variation des Einfallswinkels /106/ wird bei der vorgestellten Apparatur die sowohl für die Quarzplatte als auch für den teildurchlässigen Spiegel nicht zu vernachlässigende Wellenlängenabhängigkeit der Strahlteilung durch eine empirische Korrekturfunktion berücksichtigt, durch welche die gemessenen Zweistrahlspektren dividiert werden. Die Strahlteilercharakteristiken werden analog zur digitalen Basislinienkorrektur moderner Spektralphotometer als wellenlängenabhängiger Quotient der PA-Signale zweier identischer Rußproben in Proben- und Referenzzelle aufgenommen und im Rechner sowie auf Diskette gespeichert (Abb. 3-5). In gleicher Weise kann die spektrale Identität von zwei Proben (z.B. der Ruß-

proben) durch wechselseitigen Tausch der Meßzellen und den Vergleich der so erhaltenen beiden Meßkurven S^{PA}_{Ref}/S^{PA}_{Pr} geprüft werden.

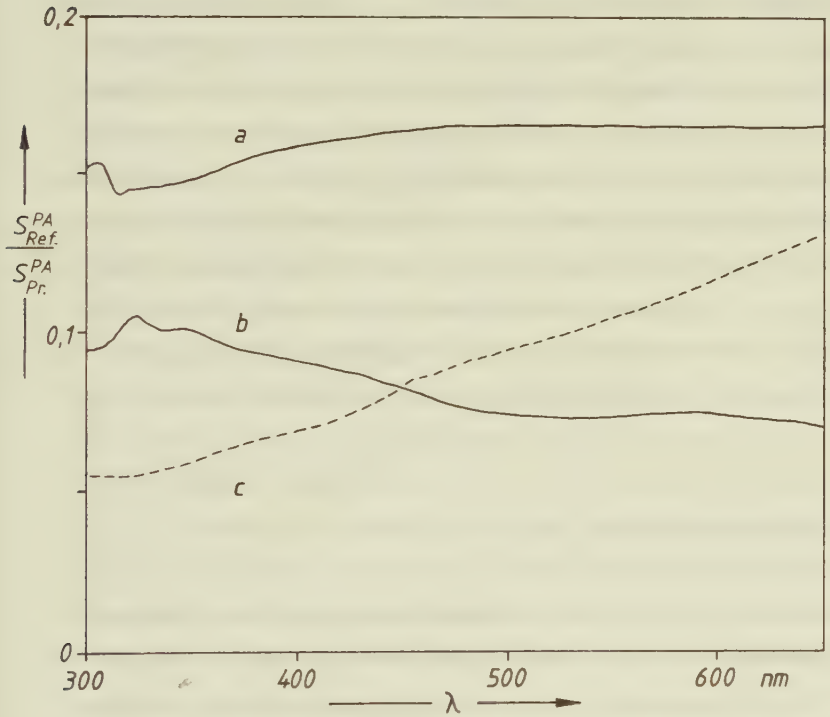

Abb. 3-5 :
Spektrale Strahlteilercharakteristik einer Quarzplatte (a,b) und eines teildurchlässigen Aluminiumspiegels auf einer Quarzplatte als Träger (c), a: mit Analysator (max. Transmission senkrecht zur Spaltebene) im Strahlengang - Spektrale Bandbreite: $\Delta \lambda = 8$ nm

Anders als bei einem Zweistrahl-Spektralphotometer muß die Verstärkung von Proben- und Referenzsignal mit unabhängigen Lock-in-Verstärkern erfolgen. Wegen der für die Amplitude des Probensignals zu erwartenden spektralen Verschiebung der Phasenlage ϕ (s. Abschnitt 3.3.3) müssen zweikanalige Lock-in-Verstärker verwendet werden, welche die aktuellen Werte des PA-Signals um 90° phasenverschoben abtasten und mit einer Analogrechnerschaltung daraus die Amplitude ermitteln. Für die gegebene Apparatur bedeutet der Einsatz zwei solcher Geräte den Nullabgleich von vier Kanälen vor jeder Messung, spätestens aber nach einer Veränderung der Empfindlichkeit. Dieser Abgleich wird bei betriebsbereiter Apparatur und blockiertem Strahlengang durchgeführt, um auch frequenzsynchrone akustische Einstreuungen des Choppers zu kompensieren. Ein Nullabgleich allein der Signalamplitude A genügt wegen des Vektorcharakters der Meßwerte $A \cdot \sin\phi$ und $A \cdot \sin(\phi + 90^{\circ})$ nicht.

3.3.3 Phasenwinkelspektren

In Abschnitt 3.3.1 wurde bereits darauf hingewiesen, daß das PA-Signal neben der mit Gl. 2.5 beschriebenen Dämpfung der Amplitude auch eine zeitliche Verzögerung gegenüber dem optischen Anregungsimpuls erleidet. Diese äußert sich in einem relativ zu dem invarianten Bezugsimpuls des Choppers meßbaren Phasenwinkel /18,20,111/. Der Phasenwinkel ϕ läßt sich aus den von einem Zweikanal-Lock-in synchron angezeigten Meßwerten $A \cdot \sin\phi$ und $A \cdot \sin(\phi + 90^{\circ})$ analog oder digital berechnen:

$$\phi = \arctan \frac{A \cdot \sin\phi}{A \cdot \sin(\phi + 90^{\circ})} \qquad (3.1)$$

Die selbstgebaute Apparatur bietet beide Möglichkeiten zur Erzeugung eines sogenannten Phasenwinkelspektrums. Einmal ist der Lock-in-Verstärker im Probenkanal mit einer Phasenoption ausgestattet, die eine zum Phasenwinkel ϕ proportionale Spannung (10 mV / Grad) ausgibt, die während der Aufnahme eines PA-Amplitudenspektrums im Rechner mit einem wellenlängensynchronen x-t-Schreiber registriert wird. Andererseits kann der Rechner aus den am Lock-in gleichzeitig abgreifbaren Meßwerten $A \cdot \sin\phi$ und $A \cdot \sin(\phi + 90^{o})$ ein Quotientenspektrum bilden. Die anschließende Berechnung der arctan-Funktion der wie bei einem Amplitudenspektrum in einem Abstand von $\Delta \lambda = 0{,}25$ nm vorliegenden Ordinatenwerte ergibt nach Gl. 3.1 ein digitales Phasenwinkelspektrum, das schnell und bequem weiterverarbeitet werden kann.

Nicht nur die Annehmlichkeiten einer automatischen Umrechnung (z.B. einer Normierung unterschiedlich skalierter Spektren), einer rationellen Archivierung (Diskette) und einer variablen Darstellung (Plotprogramm) digital registrierter Phasenwinkelspektren lohnen den im Fall der gegebenen Apparatur zusätzlichen Aufwand einer gesonderten Aufnahme. Gerade für die gute Reproduzierbarkeit von Phasenwinkelspektren ist ein sorgfältiger Nullabgleich der beiden beteiligten Verstärkerkanäle erforderlich, da der phasenkonstante Beitrag eines frequenzsynchronen Untergrundsignals (Choppergeräusch, elektromagnetische Einstreuung) zu einer starken Verzerrung eines probenspezifischen Spektrums führen kann. Ein solches Störsignal wird als spektral unabhängiges additives Glied in Zähler und Nenner von Gl. 3.1 wirksam. Mit der Möglichkeit einer digitalen Nullpunktfestlegung am Rechner lassen sich auch kleine und verrauschte Untergrundsignale vektoriell korrekt kompensieren. Die digitale Berechnung der Phasenlage eines Signals stellt darüberhinaus geringere Ansprüche an das Signal/Rausch-Verhältnis als ein Analogrechner /112/.

In gewissen Grenzen /82/ kann ein Phasenwinkelspektrum einer optisch homo-

genen Probe mit dem in Transmission meßbaren Absorptionsspektrum korreliert werden /13,18,19,20,22,111/. Die Besonderheit eines Phasenwinkelspektrums besteht dabei in seiner prinzipiellen Invarianz gegenüber der spektral abhängigen Bestrahlungsleistung $I_o(\lambda)$.

In einer der ersten Arbeiten zu diesem Thema entdeckten ROARK, PALMER und HUTCHINSON /18/ in den Phasenwinkelspektren von Lösungen dem Lampenspektrum ähnliche Strukturen, deren Ursache jedoch nicht geklärt werden konnte. Auch bei der Aufnahme eigener Phasenwinkelspektren wurden von den entsprechenden Amplitudenspektren abweichende, offensichtlich artifizielle Strukturen gefunden. Diese traten ebenfalls in dem als konstant zu erwartenden Verlauf des Phasenwinkelspektrums einer Rußprobe auf (Abb. 3-6 b).

Um den zunächst vermuteten Einfluß der spektralen Verteilung von I_o auszuschalten, wurde I_o durch das Einspeisen des Referenzsignales in den vorhandenen Regelkreis (Abb. 3-1) beim Durchfahren eines Wellenlängenintervalls von λ = 550 nm bis λ = 350 nm auf einem nahezu konstanten Wert gehalten (Abb. 3-7). Vor allem konnte so der von ROARK et al. für die beobachteten Artefakte verantwortlich gemachte rasche Wechsel der Bestrahlungsintensität in der Nähe des Emissionsmaximums beseitigt werden.

Die zeitliche Manipulation der Lampenleistung blieb jedoch ohne den gewünschten Erfolg (Abb. 3-6, gestrichelte Kurve). Weitere Experimente zeigten, daß der Verlauf des artifiziellen Phasenwinkelspektrums einer gleichförmig absorbierenden Probe von dem Verhältnis des Strahlquerschnittes zu der Größe der Blendenöffnungen in dem verwendeten Chopperblatt abhängt (Abb. 3-6 a). Die Verwendung eines Chopperblattes mit kleineren Blendenöffnungen hat den gleichen negativen Einfluß wie eine Vergrößerung der Monochromatorspaltbreite.

Wie in Abschnitt 3.3.1 gezeigt, tastet ein enger Chopperblatt-Schlitz die Intensitätsverteilung eines großflächigen Strahlquerschnittes ab. Bei den in

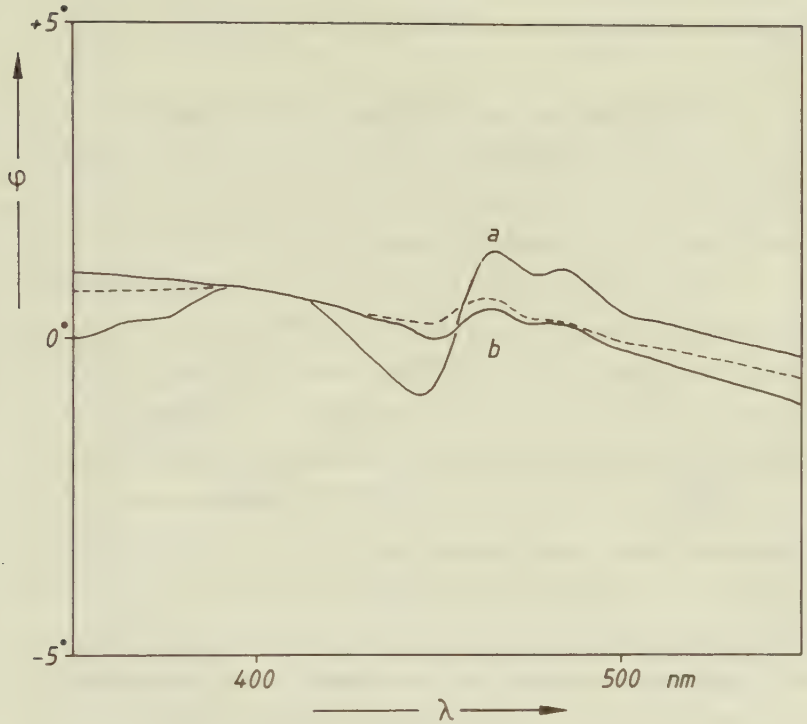

Abb. 3-6 :
Apparative Artefakte in dem Phasenwinkelspektrum einer Rußprobe unter Verwendung eines Chopperblattes mit 15 Blendenöffnungen (f = 900 Hz)
a: spektrale Bandbreite $\Delta \lambda$ = 20 nm b: spektrale Bandbreite $\Delta \lambda$ = 10 nm, gestrichelte Kurve: bei wellenlängenabhängig geregeltem Lampenstrom

der PAS üblichen großen spektralen Bandbreiten und der ausgeprägten Struktur des Xenon-Emissionsspektrums (Hochdruck) ist diese Intensitätsverteilung asymmetrisch. In einem Bereich des Spektrums mit wachsender Emissionsintensität wandert der Verteilungsschwerpunkt bei der gegebenen Apparatur der Drehrichtung des Choppers entgegen und verursacht so ein scheinbares Voreilen der Amplitude des erzeugten PA-Signals. Umgekehrtes gilt für den Aufnahme-

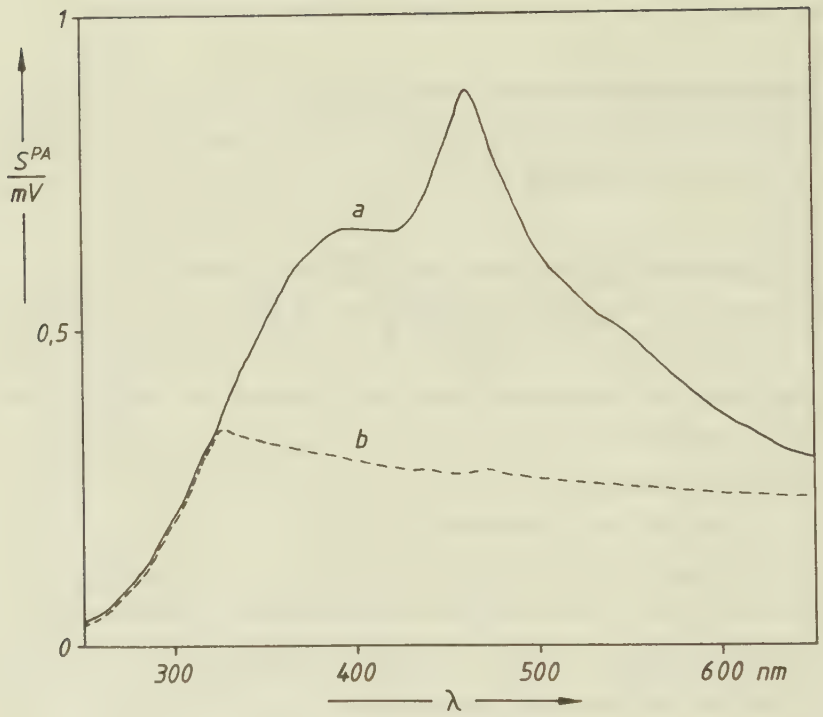

Abb. 3-7 :
PA-Signal einer Rußprobe als Maß für die auftreffende Bestrahlungsintensität
a: bei konstantem Lampenstrom b: bei wellenlängenabhängig geregeltem Lampenstrom - f = 900 Hz, $\Delta \lambda$ = 10 nm

bereich , in dem die Bestrahlungsintensität abnimmt. Die von POULET, CHAMBRON und UNTERREINER /19/ berichtete Empfindlichkeit der Phasenlage gegenüber geringfügigen Verschiebungen des Choppers selbst in Richtung der optischen Achse (eine Ortsänderung von 50 µm bewirkt eine Phasenverschiebung um 2^{o}) läßt sich in der gleichen Weise verstehen.

Die Asymmetrie der spektralen und lokalen Intensitätsverteilung über die Spaltöffnung läßt sich naturgemäß auch nicht durch eine zeitabhängige Rege-

lung der integralen Lichtleistung beseitigen. Die dennoch in Abb. 3-6 beobachtbaren Effekte sind auf die Abhängigkeit der Emissionscharakteristik des Xenon-Lichtbogens von der aufgenommenen elektrischen Leistung zurückzuführen. Diese wurde bei der Aufnahme der in Abb. 3-6 gestrichelt gezeichneten Meßkurve bis auf 40% der nominalen Lampenleistung reduziert.

Bei der Aufnahme der in den Kapiteln 4 und 5 gezeigten Phasenwinkelspektren wurden die zu befürchtenden Artefakte durch die Wahl einer möglichst kleinen Spaltbreite und eines Chopperblattes mit möglichst großen Blendenöffnungen weitgehend unterdrückt. Dabei mußte allerdings eine von der benötigten spektralen Auflösung her nicht erforderliche Verschlechterung des Signal/Rausch-Verhältnisses in Kauf genommen werden. Ebenso beschränkte die Verwendung von Chopperblättern mit höchstens 15 Öffnungen die maximal erreichbare Modulationsfrequenz auf 900 Hz. Dabei sind nur mit dem gleichen Chopperblatt aufgenommene Phasenwinkelspektren untereinander vergleichbar.

Für die Neukonstruktion eines PA-Spektrometers wäre aufgrund dieser Erfahrungen eine elektronische Modulation des Lampenstromes oder eine andere Position des Choppers zu erwägen. Eigene Vorversuche, die in dieser Richtung unternommen wurden, zeigten, daß das bei der Modulation des relativ hohen Lampenstromes mit hohen Frequenzen eine sorgfaltige Abschirmung der Detektoren und der Verstärker gegen die starke, frequenzsynchrone elektromagnetische Einstreuung vorgenommen werden muß. Bei einer Anordnung des Choppers vor dem Eintrittsspalt des Monochromators muß dieser vor der hohen Wärmebelastung geschützt werden, die zu einer Deformation des Chopperblattes und zu Schäden an elektronischen Bauteilen führen kann.

3.4 Remissionsmessungen

Remissionsspektroskopische Vergleichsmessungen wurden mit einem modifizierten UV-VIS-Spektralphotometer (Mod. 555 der Fa. Perkin Elmer) durchgeführt, in dessen Küvettenraum eine als Zubehör erhältliche Ulbricht-Kugel (r = 40 mm, Beschichtung: $BaSO_4$) installiert war. Ein in die Kugel eingebauter Schirm verhindert, daß reguläre Reflexionsanteile auf den senkrecht zum Strahlengang angeordneten Detektor (Photomultiplier) fallen. Der Optik des Basisgerätes entsprechend werden die senkrecht stehenden Probenoberflächen mit gerichtetem Licht bestrahlt (Meßgeometrie: $_{o}R_{d}$).

Die vom Gerätehersteller für pulverförmige Proben angebotenen Quarzküvetten waren für die Zwecke dieser Arbeit nicht brauchbar, da die feinteiligen Pigmente an der Küvettenwand Zonen unterschiedlicher Packungsdichte ausbildeten, die z.T. erhebliche reguläre Reflexion zeigten. Die Berücksichtigung des Einflusses eines Quarzdeckglases /86/ wäre unter diesen Umständen das kleinere Problem.

Statt locker geschütteter Pigmentpulver wurden für die vergleichenden PAS- und Remissionsmessungen Pulverpreßlinge verwendet, die unter definierten Bedingungen reproduzierbar hergestellt, auch für die PAS die geeigneteren Probentypen sind (s. Abschnitt 4.5). Im Sinne eines kritischen Methodenvergleichs wurden sowohl mit dem PA- als auch mit dem Remissionsspektrometer kompatible Probenhalter entwickelt. Die Untersuchung der gleichen Probe unter gleichen optischen Bedingungen (Meßgeometrie), jedoch mit den spezifischen Anforderungen der jeweiligen Methode angepaßten Geräten ist dem Bau bifunktioneller Apparaturen vorzuziehen. So bleiben bei dem von RÖHL, CHILDERS und PALMER /68/ vorgestellten Umbau eines kommerziellen PA-Spektrometers zur alternativen Aufnahme von Remissionsspektren wichtige Kriterien

für den Bau eines optimalen Remissionsphotometers außer acht.

Die sowohl für die Photometerkugel als auch für die PA-Meßzellen passenden Probenhalter bestehen aus 11 mm langen Aluminiumrohren von 15 mm Außendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke. Zur Herstellung eines Preßlings wird eine Öffnung mit einer selbstklebenden Folie (Tesafilm spezial®) verschlossen. In das so gebildete Gefäß werden genaue Einwaagen des in einem Exsikkator aufbewahrten Pigmentpulvers gebracht und die obere Öffnung des Rohrstückes mit einem eingepaßten, 5 mm dicken Stempel aus Hart-PVC verschlossen. Mit Hilfe der in Abb. 3-8 gezeigten Vorrichtung und eines Drehmoment-Schraubenschlüssels kann das Pigmentpulver auf die gewünschte Packungsdichte gepreßt werden. Diese ist über die Messung der Eindringtiefe der Preßspindel (bei bekannten Maßen der übrigen Bauteile des Probenhalters) kontrollier- und einstellbar. Eine annähernde Homogenität der Packungsdichte ist allerdings nur bei mäßigen Preßdrücken zu erwarten. Beim abschließenden Entfernen der Verschlußfolie wird eine gleichmäßige, matte Probenoberfläche freigelegt, da eine den Klebstoff absättigende Schicht von eventuell an der Oberfläche des Preßwerkzeuges ausgerichteten Kristalliten mitabgehoben wird.

Mit einem als Weißstandard verwendeten Teflon-Pulver wird in der gleichen Weise verfahren. Das absolute Reflexionsvermögen dieses Standards ("Halon" der Fa. Diano Corp.) besitzt in dem interessierenden Wellenlängenbereich von $\lambda \approx 300$ nm bis $\lambda = 750$ nm den konstanten Wert von $\rho = 0{,}99$ ($\pm$ 0,001)*).

Mit einer ebenfalls selbstgebauten Halterung werden die Proben dicht an die Peripherie der Photometerkugel gebracht. Die Aufnahme der Spektren erfolgt bei einer maximal möglichen spektralen Bandbreite von $\Delta \lambda = 4$ nm.

---

* Wir danken Herrn Dr. H. Schmid von der Bayer AG, Werk Uerdingen, für den Hinweis auf diesen Weißstandard und die freundliche Überlassung einer Probe sowie der ρ-Werte.

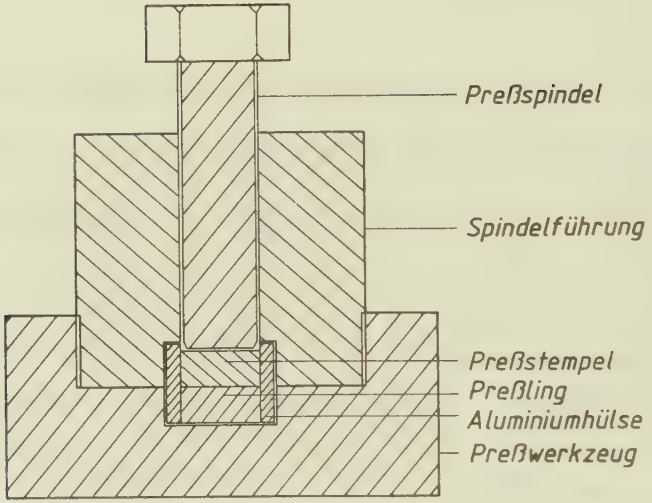

Abb. 3-8 :
Vorrichtung zur Herstellung von Pulverpreßlingen

In Vorversuchen wurde sichergestellt, daß für die breitbandigen Pigmentspektren die apparartiv unüberbrückbare Diskrepanz zu den bei den PAS-Messungen gewählten spektralen Bandbreiten von $\Delta \lambda = 8$ nm und $\Delta \lambda = 10$ nm keinen Einfluß auf die Ergebnisse des beabsichtigten Methodenvergleichs hat.

4 PHOTOAKUSTIK- UND REMISSIONSSPEKTROSKOPIE AN PIGMENTPROBEN

In den in diesem Kapitel berichteten Experimenten dienen Pigment-Purtöne und Abmischungen von Weiß- und Buntpigmenten als Modellproben für einen Vergleich photoakustischer und remissionsphotometrischer Untersuchungsmöglichkeiten an lichtabsorbierenden und lichtstreuenden Systemen. Dabei geht es vor allem um die in der Literatur diskutierte Beziehung zwischen dem PA-Signal und dem Remissionsgrad R_∞ einer opaken Probe (s. Abschnitt 2.3). Die Verwendung von Pigmenten als Probenmaterial soll jedoch nicht den Eindruck erwecken, die PAS werde im Bereich der Farbmetrik als Konkurrenz für die Remissionsspektroskopie erprobt. Vielmehr bieten technische Pigmente vom farbtiefen Purton bis zur hellsten Weißabmischung ein breites Spektrum des Absorptions- und Streuvermögens. *)

Zunächst soll ein einfaches, auf der Basis einer Arbeit von KUBELKA /89/ erstelltes Modell den Einfluß des in der PAS zusätzlichen Meßparameters der Modulationsfrequenz auf die PA-Spektren der untersuchten Pigmente und auf quantitativ-analytische Eichkurven anschaulich erklären.

4.1 Wärmequellenverteilung in einem lichtabsorbierenden und lichtstreuenden Medium

Wie bei allen Theorien zur Beschreibung des Photoakustischen Effektes bildet auch hier die Berechnung einer eindimensionalen, stationären Wärme-

* Wir danken Herrn Dr. W. Deucker von der Hoechst AG für die Bereitstellung geeigneter organischer Pigmente sowie Herrn Dr. H. Schmid von der Bayer AG, Werk Uerdingen, für entsprechende Proben anorganischer Pigmente

quellenverteilung $\dot{q}(x)$ die Grundlage einer Diskussion der das PA-Signal erzeugenden Prozesse.

Bereits BURGGRAF und LEYDEN /70/ erkannten, daß die hyperbolische Lösung der allgemeinen Strahlungstransport-Gleichung (s. Abschnitt 2.2) nach KUBELKA /89/ eine exponentielle Form für die Wärmequellen-Verteilungsfunktion $\dot{q}(x)$ in einem lichtstreuenden Medium ermöglichen sollte. Im Gegensatz zur Zielsetzung dieser Arbeit wollen die Autoren jedoch die Verhältnisse in einer schwach absorbierenden Probe beschreiben. Darüberhinaus enthält ihre Arbeit einige gravierende Fehler. Aus diesen Gründen weicht die folgende Ableitung von der oben zitierten grundlegend ab.

Die Kubelka-Munk-Theorie /61/ verknüpft die Remission R_∞ einer opaken Probe mit phänomenologisch definierten Absorptions- und Streukoeffizienten K und S (s. Abschnitt 2.2). Da im photometrischen wie im photoakustischen Experiment die gleichen optischen Prozesse ablaufen (gleiche Meßgeometrie vorausgesetzt), erlaubt die Berechnung der Wärmequellenverteilung mit Hilfe der KM-Theorie einen anschaulichnen Vergleich der Meßeffekte beider Methoden.

Das im folgenden geltende Koordinatensystem ist durch Abb. 4-1 definiert. Die Wärmequellintensität $d\dot{q}(x)$ im Schichtelement dx ist gleich der dort absorbierten Lichtintensität $dI(x)_{abs}$, die der Summe der beiden gegenläufigen Strahlungsteilflüsse i(x) und j(x) entspricht:

$$d\dot{q}(x) = - dI(x)_{abs} = \big(i(x+dx)-i(x)\big) - \big(j(x+dx)-j(x)\big) \qquad (4.1)$$

KUBELKA /89/ gibt Funktionen i(x') und j(x') an, die im folgenden zunächst für ein von Abb. 4-1 verschiedenes Koordinatensystem gelten (x'= ℓ: beleuchtete Probenoberfläche, x'= 0 : Probenrückseite):

$$i(x') = I_o \cdot \frac{a \cdot \sinh(bSx') + b \cdot \cosh(bSx')}{a \cdot \sinh(bS\ell) + b \cdot \cosh(bS\ell)} \tag{4.2}$$

$$j(x') = I_o \cdot R \cdot \frac{\sinh(bSx')}{\sinh(bS\ell)} \tag{4.3}$$

Dabei sind a und b durch folgende Beziehungen mit dem KM-Absorptionskoeffizienten K und dem KM-Streukoeffizienten S verknüpft:

$$a = \frac{K + S}{S} \tag{4.4}$$

$$b = (a^2 - 1)^{1/2} \tag{4.5}$$

Für Proben geringer Remission ($R_\infty < 0{,}2$) wird $a \tilde{=} b$. Damit nehmen Gl. 4.2 und Gl. 4.3 eine einfache exponentielle Form an:

$$i(x') = I_o \cdot \exp(bS(x' - \ell)) \tag{4.6}$$

$$j(x') = I_o \cdot R \cdot \frac{\exp(bSx') - \exp(-bSx')}{\exp(bS\ell) - \exp(-bS\ell)} \tag{4.7}$$

Die Vernachlässigung der Summanden $\exp(-bSx')$ und $\exp(-bS\ell)$ unter Berücksichtigung der zu erwartenden Werte für b und S sowie die Koordinatentransformation von dem durch die KM-Theorie definierten x'-System in das durch Abb. 4-1 definierte System führt zu einer weiteren Vereinfachung:

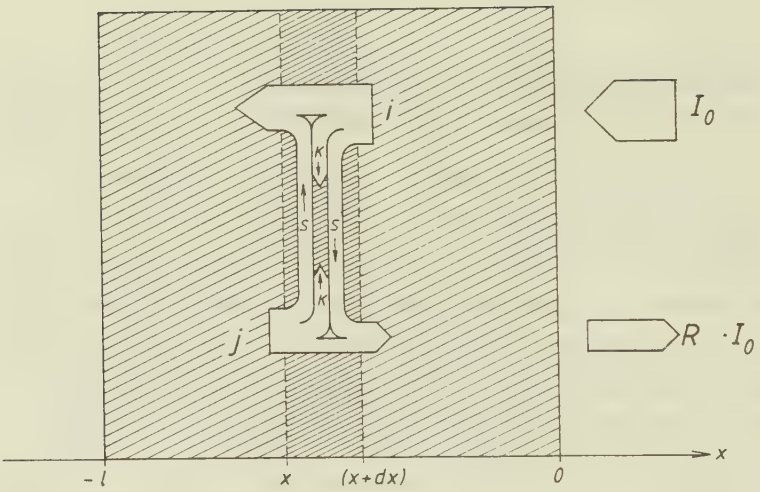

Abb. 4-1 :
Kubelka-Munk-Modell der optischen Prozesse in einem lichtabsorbierenden und lichtstreuenden Medium (modifiziertes Koordinatensystem)

$$i(x) = I_0 \cdot \exp(bSx) \tag{4.8}$$

$$j(x) = I_0 \cdot R \cdot \exp(bSx) \tag{4.9}$$

Damit läßt sich $\dot{dq}(x)$ (Gl. 4.1) als Exponentialfunktion angeben:

$$\dot{dq}(x) = -I_0 \cdot \{-\exp[bS(x+dx)]+\exp(bSx)+R \cdot \exp[bS(x+dx)]-R \cdot \exp(bSx)\}$$

$$= -I_0 \cdot (1-R) \cdot \{\exp(bSx)-\exp[bS(x+dx)]\}$$

$$= -I_0 \cdot (1-R) \cdot [\exp(bSx)-\exp(bSx) \cdot \exp(bSdx)]$$

Der Faktor exp(bSdx) läßt sich in eine Taylor-Reihe entwickeln, die nach

dem zweiten Glied abgebrochen wird:

$$\dot{dq}(x) = -I_o \cdot (1-R) \cdot \{\exp(bSx) - [\exp(bSx)] \cdot [1+bSdx]\}$$

$$= -I_o \cdot (1-R) \cdot \{\exp(bSx) - \exp(bSx) + [bS \cdot \exp(bSx) \cdot dx]\}$$

$$= -I_o \cdot (1-R) \cdot bS \cdot \exp(bSx) \cdot dx \qquad (4.10)$$

Diese Wärmequellenverteilungsfunktion gibt die kalorimetrisch und photometrisch meßbare Gesamtwärmeproduktion einer mit der Lichtintensität I_o bestrahlten opaken Probe richtig wieder. In diesem Fall gilt für $-\ell \to -\infty$:

$$\dot{q} = -I_{abs} = -I_o \cdot (1-R_\infty) \cdot bS \cdot \int_{-\infty}^{0} \exp(bSx) \cdot dx$$

$$= -I_o \cdot (1-R_\infty) \qquad (4.11)$$

Zum Photoakustischen Effekt (bzw. zum PA-Signal) trägt ein Wärmequellelement $\dot{dq}(x)$ jedoch nur nur mit einem orts- und modulationsfrequenzabhängigen Bruchteil seiner Gesamtwärmeleistung bei, da ein großer Teil der absorbierten elektromagnetischen Strahlungsenergie durch zeitlichen und räumlichen Temperaturausgleich (Entropieproduktion) für die Druck-Volumen-Arbeit der nach dem Prinzip einer Carnot-Maschine wirksamen PA-Meßzelle verlorengeht /80/.

Nimmt man analog zum Wärmetransport durch ein wärmequellenfreies Medium eine von dem Oberflächenabstand x des Warmequellelementes $\dot{dq}(x)$ und einer durch die Modulationsfrequenz und die thermophysikalischen Stoffeigenschaften gegebenen Große Ω exponentiell abhängige Dämpfungsfunktion der Form $f(x) = \exp(\Omega \cdot x)$ an, so ist der zum PA-Signal proportionale Bruchteil der absorbierten Lichtintensität durch Gl. 4.12 gegeben:

$$S^{PA} \propto -I_o \cdot (1-R_\infty) \cdot bS \cdot \int_{-\infty}^{0} \exp\left[(bS + \Omega) \cdot x\right] \cdot dx$$

$$\propto -I_o \cdot (1-R_\infty) \cdot \frac{bS}{bS + \Omega} \qquad (4.12)$$

Gl. 4.12 zeigt, daß die Meßgrößen $(1-R_\infty)$ und S^{PA} nicht nur, wie in der Literatur oft behauptet, durch einen spektral unabhängigen Proportionalitätsfaktor (s. Abschnitt 2.3), sondern durch eine von den optischen und thermischen Probeneigenschaften sowie von der Modulationsfrequenz abhängige Funktion miteinander verknüpft sind. Da die Ableitung einer analytischen Form von $\Omega(f, \alpha, K, S)$ den Rahmen dieser experimentell ausgerichteten Arbeit weit überschreiten würde, werden die in den folgenden Kapiteln berichteten Meßergebnisse mit Hilfe von Gl. 2.5 interpretiert. Diese Beziehung gilt allerdings streng nur im wärmequellenfreien Transportmedium.

Anhand von Gl. 4.12 kann der Einfluß der Modulationsfrequenz auf den Unterschied zwischen PA- und Remissionsspektren streuender Proben vorausgesagt werden. Stellvertretend für ein gesamtes Spektrum sollen die durch die Werte b_1S_1 und b_2S_2 charakterisierbaren optischen Eigenschaften bei den Wellenlängen λ_1 und λ_2 betrachtet werden. Sie verursachen den photometrischen Meßeffekt:

$$\Delta R_\infty = R_{\infty_2} - R_{\infty_1} = (1-R_{\infty_1}) - (1-R_{\infty_2}) \qquad (4.14)$$

Der photoakustische Meßeffekt S^{PA} ist dagegen durch Gl. 4.15 zu beschreiben:

$$\Delta S^{PA} \propto (1-R_{\infty_1}) \cdot \frac{b_1S_1}{b_1S_1 + \Omega} - (1-R_{\infty_2}) \cdot \frac{b_2S_2}{b_2S_2 + \Omega} \qquad (4.15)$$

Der Vergleich von Gl. 4.14 mit Gl. 4.15 zeigt eine Ursache für den in der Literatur oft verkannten Unterschied zwischen den Remissions- und den PA-Spektren lichtstreuender Proben auf. Diese besteht in einem trotz gleichbleibender optischer Eigenschaften mit der Modulationsfrequenz wachsenden photoakustischen Meßeffekt ΔS^{PA}. Eine derartige Sensibilisierungsmöglichkeit für die PAS wirkt sich besonders bei stark absorbierenden Proben aus, da deren geringe Remission R_∞ dem frequenzabhängigen Parameter Ω ein merkliches Gewicht verleiht. In der Literatur sind dagegen solche Systeme weder experimentell noch theoretisch eingehender behandelt worden.

Statt einer spektralen Änderung der optischen Probeneigenschaften kann Gl. 4.15 auch die Frequenzabhängigkeit des photoakustischen Meßeffektes bei Variation der Chromophorkonzentration in einer nichtabsorbierenden, streuenden Matrix beschreiben. Hier wirkt sich die Modulationsfrequenz auf die Krümmung der analytischen Eichkurven aus (s. Abschnitt 4.3).

Die in Gl. 4.15 für das absolute PA-Signal S^{PA} geltende Beziehung läßt sich auch auf das normierte PA-Signal S^{PA}_{norm} übertragen, wenn zwischen der Bestrahlungsintensiät I_0 und dem PA-Signal der verwendeten Rußreferenz eine lineare Beziehung nachgewiesen werden kann und die Rußprobe keine spektrale Abhängigkeit von R_∞ und S zeigt. Die Gültigkeit der ersten Bedingung wurde für den in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Schwarzstandard durch die definierte Abschwächung der Lichtintensität mit Hilfe eines Neutralglas-Filtersatzes (Fa. Schott) geprüft und bestätigt.

Um die Frequenzabhängigkeit der aufgenommenen Pigmentspektren zu verstehen, wurde die Wärmequellenverteilung in der Probe und der dadurch ausgelöste Wärmetransport bis zur Probenoberfläche betrachtet. Der in der Literatur umstrittene Wärmeübergang durch die Grenzfläche Probe/Kopplungsgas /114/, die Wärmeausbreitung im Kopplungsgas und dessen adiabatische Zustandsänderung

werden in erster Näherung als spektral unabhängig angenommen. Die oszillierende Expansion des Kopplungsgases in den Hohlräumen der Probe /101/ wird durch eine dichte Packung der untersuchten Pulver unterdrückt (Abschnitt 4.4). Ebenso sollen Adsorptions- und Desorptionsprozesse, wie sie für Proben mit großen spezifischen Oberflächen diskutiert werden /115/, außer Betracht bleiben.

Neben den mit Gl. 4.15 anschaulich interpretierbaren PA-Amplitudenspektren wurden im Verlauf der experimentellen Arbeit auch PA-Phasenwinkelspektren aufgenommen. Die Phasenlage ϕ des PA-Signals eilt vor ($\Delta\phi > 0$), wenn der Schwerpunkt der durch Gl. 4.16 gegebenen Verteilung ortsabhängiger Beiträge $dS^{PA}(x)$ bei großen S- und kleinen R_∞-Werten näher an die Probenoberfläche rückt. Die Dämpfungsfunktion $\exp(\Omega \cdot x)$ verursacht dabei wiederum eine Ab-

$$dS^{PA}(x) = -I_o \cdot (1-R_\infty) \cdot bS \cdot \exp\left((bS + \Omega) \cdot x\right) \cdot dx \qquad (4.16)$$

hängigkeit der Struktur der Phasenwinkelspektren von der Modulationsfrequenz (s. Kap. 4 und 5). Diese kann unter anderem dazu dienen, die in Abschnitt 3.3.3 diskutierten apparativen Artefakte zu identifizieren, die aufgrund ihrer Entstehung frequenzunabhängig sind.

Im Hinblick auf eine spezifische Anwendung von PA-Phasenspektren sind die bereits erwähnte Unabhängigkeit von der Bestrahlungsintensität I_o, die zu apparativen Vereinfachungen führt, sowie die zu erwartende Empfindlichkeit für wechselnde lokale Verteilungen der Absorptionszentren (Abschnitt 5.5.1) interessant. Der Vergleich mit entsprechenden PA-Amplitudenspektren gibt darüberhinaus zusätzliche Hinweise auf den Mechanismus der PA-Signalerzeugung in den untersuchten Probentypen.

Quantitative Beschreibungen und Berechnungen von PA-Phasenwinkelspektren

sind in der Literatur nur für optisch und thermisch homogene Proben, meist Farbstofflösungen, bekannt /18,20/ und für pulverförmige Proben ungleich schwieriger durchzuführen /20/.

4.2 PA- und Remissionsspektren von Pigmentpulvern

Die folgenden PA- und Remissionsspektren wurden an Pulverpreßlingen mit einer Packungsdichte von 0,75 g/cm^3 bis 1 g/cm^3 bei organischen Pigmenten und 1,5 g/cm^3 bis 1,5 g/cm^3 bei anorganischen Pigmenten aufgenommen (Probenherstellung: s. Abschnitt 3.4). Die spektrale Bandbreite ist $\Delta\lambda = 8$ nm für die PA-Spektren und $\Delta\lambda = 4$ nm für die Remissionsspektren. Da die spektrale Information bei den breitbandigen Pigmentspektren vornehmlich von anderen Bedingungen (Verdünnungsgrad, Modulationsfrequenz) als der spektralen Bandbreite abhängt, hat diese apparativ unvermeidliche Diskrepanz keinen Einfluß auf die Aussagen des folgenden Methodenvergleichs.

Um die unterschiedliche Abhängigkeit der absoluten PA-Signale von Pulverpreßlingen und der Rußreferenz von der Modulationsfrequenz (s. Abschnitt 4.4) zu kompensieren, wurden die an der gleichen Probe frequenzabhängig aufgenommenen PA-Spektren in einem Bandenmaximum an dem entsprechenden Remissionsspektrum normiert. Damit wird ein willkürlicher Skalierungseinfluß auf die Spektrenstruktur vermieden.

Nimmt man das PA-Spektrum eines geeigneten Buntpigment-Purtones bei sukzessiv erhöhter Modulationsfrequenz auf, so beobachtet man in Übereinstimmung mit den vorausgegangenen theoretischen Überlegungen eine zunehmende Entzerrung der spektralen Struktur im remissionsphotometrischen Sättigungsbereich, die das zugrundeliegende Absorptionsspektrum des Kristalls immer

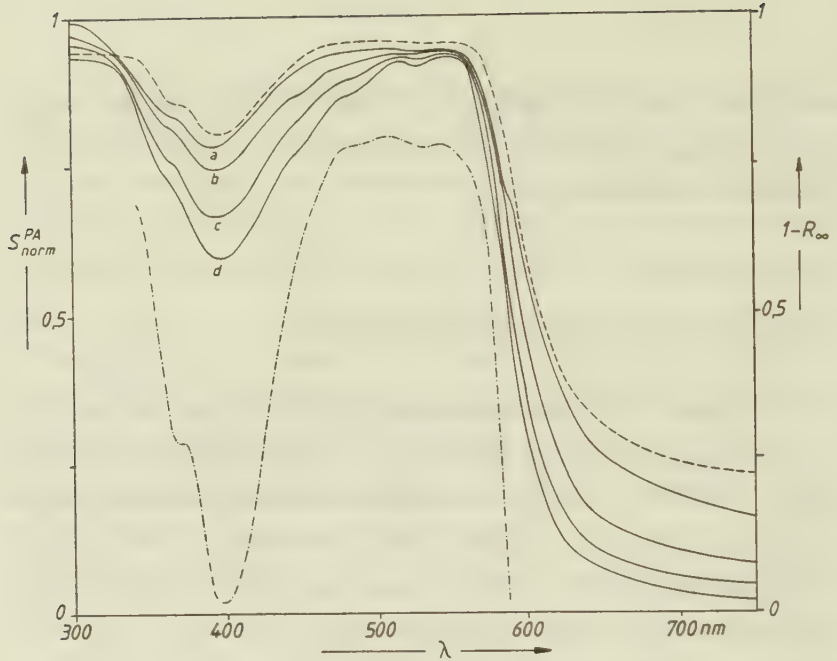

Abb. 4-2 :
PA-Spektrum eines β - Chinacridonpigmentes (Hostapermrot E3B) bei Modulationsfrequenzen von f=5 Hz (a), f=300 Hz (b), f=1000 Hz (c) und f=2700 Hz (d)
---: Remissionsspektrum, -.-.-: fünffache Skalendehnung des Rem.spektrums

deutlicher hervortreten läßt. Am Beispiel eines β - Chinacridonpigmentes (Hostapermrot E3B) wird dieser echte Meßeffekt einer willkürlichen Skalendehnung des Remissionsspektrums gegenübergestellt (Abb. 4-2).

Bei den PA-Spektren eines Eisenoxidpigmentes (Bayferroxgelb 920) läßt sich der Einfluß der Modulationsfrequenz an den variierenden Bandenintensitäten bei λ = 635 nm und λ = 460 nm relativ zu dem Absorptionskontinuum für λ < 400 nm ablesen (Abb. 4-3).

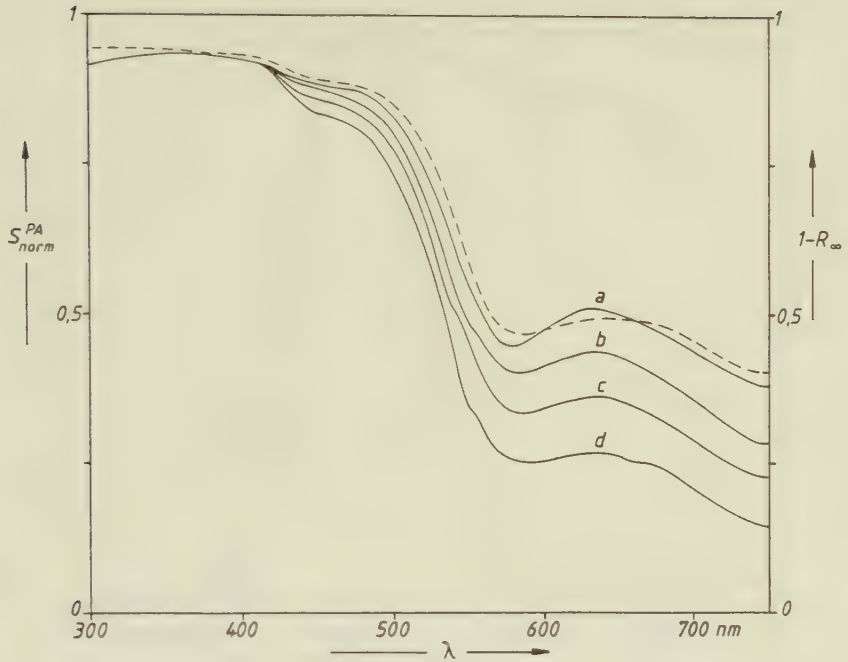

Abb. 4-3 :
PA-Spektrum eines Eisenoxidpigmentes (Bayferroxgelb 920) bei Modulationsfrequenzen von f=5 Hz (a), f=250 Hz (b), f=1000 Hz (c) und f=2700 Hz (d)
---: Remissionsspektrum

Ein extremes Beispiel ist in Abb. 4-4 dargestellt. Das Remissionsspektrum eines tiefroten Monoazopigmentes der Naphthol AS-Reihe (Permanentbordo FRR) täuscht für $\lambda < 590$ nm eine kontinuierliche Absorption vor, während die PA-Spektren bei hohen Modulationsfrequenzen eine spektrale Struktur aufdecken, die durchaus von der bei Verdünnung mit einem Weißpigment zutage tretenden Struktur des Remissionsspektrums abweicht (s. Abschnitt 4.3.1). Allerdings werden auch die Grenzen einer wirksamen Erhöhung der Modulationsfrequenz sichtbar, da bei einer Erhöhung dieser Frequenz von f = 1000 Hz auf

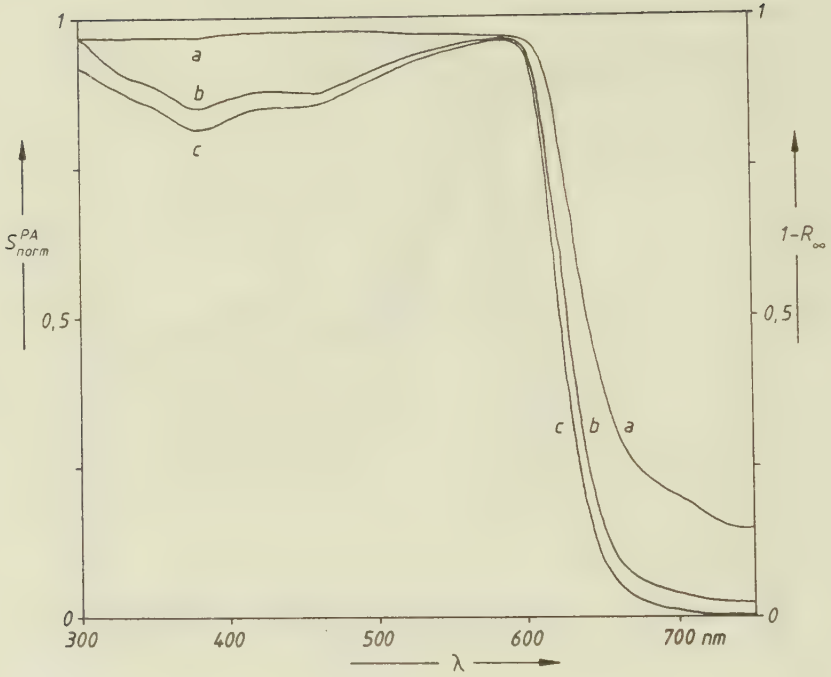

Abb. 4-4 :
Remissionsspektrum eines Monoazopigmentes (Permanentbordo FRR) (a) und dessen PA-Spektrum bei Modulationsfrequenzen von f=1000 Hz (b) und f=2700 Hz (c)

f = 2700 Hz keine wesentliche Veränderung des PA-Spektrums mehr eintritt.

Besonders augenfällig wird der Unterschied zwischen PA- und Remissionsspektren bei photohalbleitenden anorganischen Pigmenten, deren koloristische Eigenschaften von Lage und Form der Absorptionskante bestimmt werden. Hier tritt bei hohen Modulationsfrequenzen eine scheinbare Verschiebung der optischen Bandkante gegenüber dem Remissionsspektrum auf (Abb. 4-5 und Abb. 4-6). Die Ursache dafür ist neben dem zuvor abgeleiteten Einfluß der Modulationsfrequenz auch in dem komplementären Bezug von PAS und Remissionsspektroskopie zu sehen. Bereits eine geringfügige Absorption läßt den auf einen Weißstandard

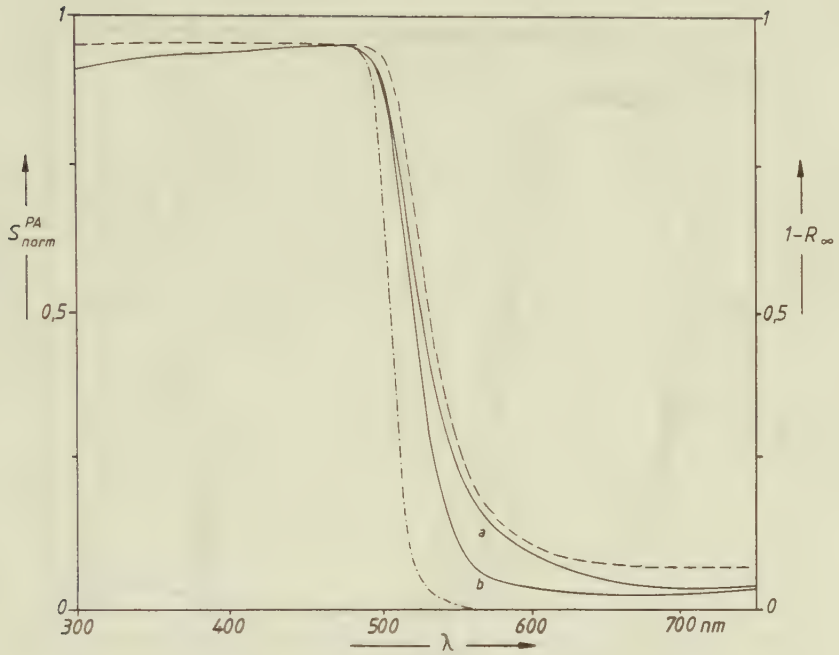

Abb. 4-5 :
PA-Spektren eines zinkhaltigen Cadmiumsulfid-Pigmentes (Cadmopur Goldgelb S) bei Modulationsfrequenzen von 5 Hz (a) und 1000 Hz (b)
---: Remissionsspektrum, -•-•-: KM-Funktion des Remissionsspektrums (willk. Ordinatenskalierung)

bezogenen Remissionswert R_∞ stark absinken. Eine Kubelka-Munk-Analyse des Remissionsspektrums, die für geeignete Systeme derartige Effekte berücksichtigt, ist jedoch bei einem drastischen Wechsel in den optischen Eigenschaften von hohem Absorptions- zu großem Streuvermögen nicht mehr brauchbar (Abb. 4-5). Mit Hilfe der UV-VIS-PAS kann zwischen den in diesem Zusammenhang untersuchten Rutilpigmenten Bayertitan R-KB-3 und Bayertitan R-U-F nicht besser als mit der Remissionsspektroskopie unterschieden werden (Abb. 4-6).

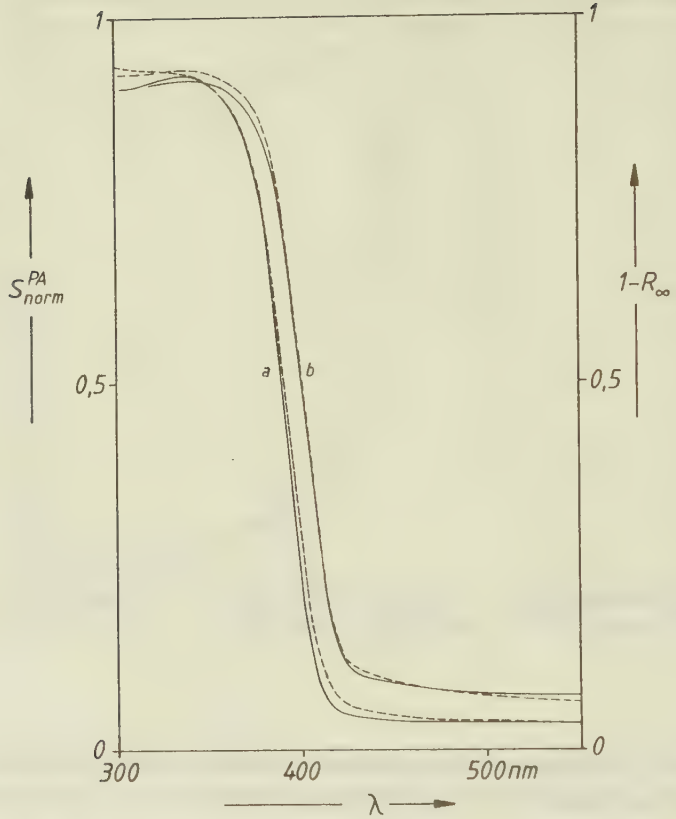

Abb. 4-6 :
PA-Spektren von zwei Titandioxid-Pigmenten (——: Bayertitan R-KB-3, ---: Bayertitan R-U-F) bei einer Modulationsfrequenz von f = 1000 Hz (a) sowie die entsprechenden Remissionsspektren (b)

Für qualitativ-analytische Zwecke liefert der IR-Spektralbereich im allgemeinen bessere Informationen. So lassen die mit einem IR-Interferometer (Mod. FTS-15-E der Fa. Biorad/Digilab) und einer kommerziellen PA-Meßzelle (Fa. Biorad/Digilab) aufgenommenen FTIR-PA-Spektren der beiden Weißpigmente

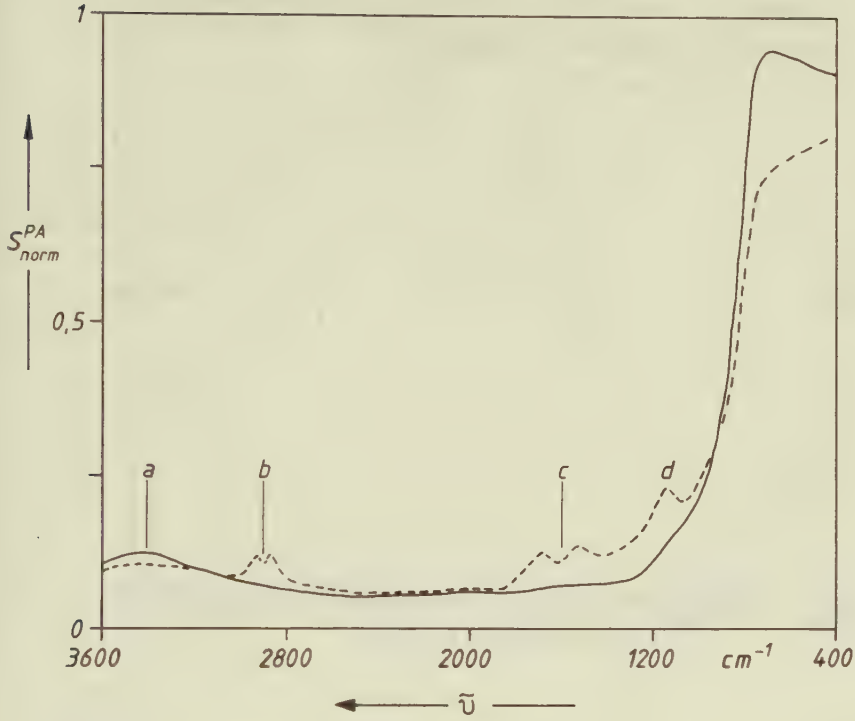

Abb. 4-7 :
FTIR-PA-Spektren von zwei Titandioxid-Pigmenten (——: Bayertitan R-KB-3, ---: Bayertitan R-U-F) - a: O-H-Valenzschwingungen von Oberflächen-Hydroxylgruppen b: C-H-Valenzschwingungen eines organischen Adsorbats c: unzureichend kompensierter Wasserdampf d: organisches Adsorbat (?)

Unterschiede im Gitterschwingungsbereich ($\tilde{\nu} < 1000\,cm^{-1}$) erkennen, die wahrscheinlich auf einen Anteil von 5% Al_2O_3 im R-KB-3-Pigment zurückzuführen sind. Dieses wird durch eine Nachbehandlung auf das Rohpigment gebracht, um die photochemische Aktivität der TiO_2-Grenzfläche (Bindemittelabbau, Vergrauung) zu blockieren /116/. Im FTIR-PA-Spektrum von Bayertitan R-U-F ist eine C-H-Valenzschwingungsbande zu identifizieren, die von einer organischen Be-

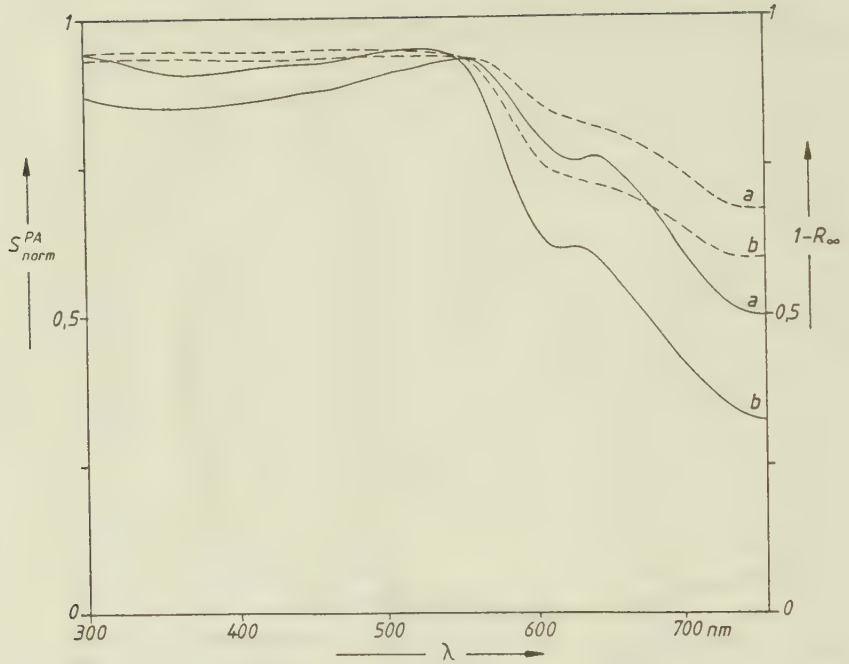

Abb. 4-8 :
PA-Spektren von zwei Teilchengrößenverteilungen eines Eisenoxid-Pigmentes (a: Bayferroxrot 180 M, vorherrschende Teilchengröße: 0,7 µm; b: Bayferroxrot 120 M, vorherrschende Teilchengröße 0,12 µm) bei einer Modulationsfrequenz von f=1000 Hz ---: Remissionsspektren (a und b wie oben)

handlung herrührt (Abb. 4-7). In den FTIR-Transmissionsspektren von dünnen Tabletten waren wegen deren Opazität derartige Details nicht zu erkennen. Ein speziell im Rahmen dieser Arbeit interessanter Vergleich mit den Möglichkeiten der diffusen Reflexion im IR-Bereich (DRIFT) /117/ war aus apparativen Gründen nicht möglich. In diesem Zusammenhang sollen einige neuere Arbeiten auf dem Gebiet der FTIR-PAS an pulverförmigen Proben von ROCKLEY, WOODWARD und ROCKLEY /118/ sowie von SAUCY, CABANISS und LINTON /119/ erwähnt werden.

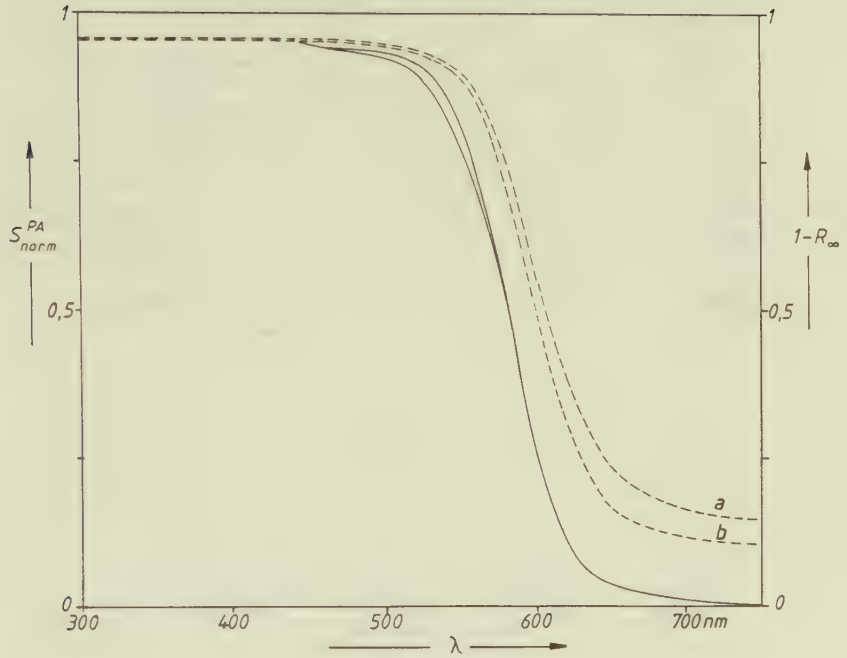

Abb. 4-9 :
Identische PA-Spektren von zwei Teilchengrößenverteilungen eines organischen Buntpigmentes bei einer Modulationsfrequenz von f=1000 Hz
---: Remissionsspektren (a: Novopermorange HL, b: Novopermorange HL 70)

Bekanntlich hangt das Remissionsspektrum einer Reinsubstanz von der Korngrößenverteilung des gemessenen Pulvers ab /86/. Ist im Remissionsbereich eines Pigmentes noch eine ausreichende Lichtabsorption gegeben, so wirkt sich die Korngröße auch bei hohen Modulationsfrequenzen in analoger Weise auf die entsprechenden PA-Spektren aus (Abb. 4-8). Andererseits läßt sich mit Hilfe der PAS auch untersuchen, ob ein Buntpigment jenseits seiner Absorptionskante noch merklich absorbiert. Ist dies nicht der Fall, so wird sein PA-Spektrum vom Einfluß der Korngröße weitgehend unabhängig (Abb. 4-9).

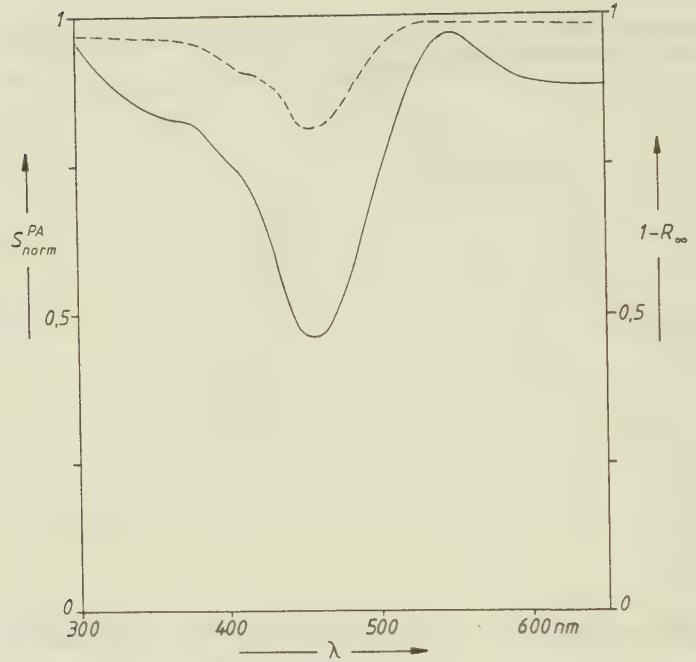

Abb. 4-10 :
PA-Spektrum eines α-Kupferphthalocyanin-Preßlings mit matter Oberfläche bei einer Modulationsfrequenz von f=2700 Hz ---: Remissionsspektrum

Bei der bisherigen Diskussion des Unterschiedes zwischen PA- und Remissionsspektren wurde von dem in der Kubelka-Munk-Theorie geforderten Idealfall diffus reflektierter Streustrahlung ausgegangen. Doch gerade bei den als Modellproben gewählten Pigment-Purtönen wird deren partiell reguläre Reflexion zu den unterschiedlichen Spektrenstrukturen beitragen, da das PA-Signal anders als die Remission von der Winkelverteilung der rückgestreuten Lichtintensität unabhängig ist. Dies wird durch Messungen an zwei unterschiedlich hergestellten α-Kupferphthalocyaninproben (Hostapermblau AR) demonstriert. Abb. 4-10 zeigt die PA- und Remissionsspektren einer in der üblichen

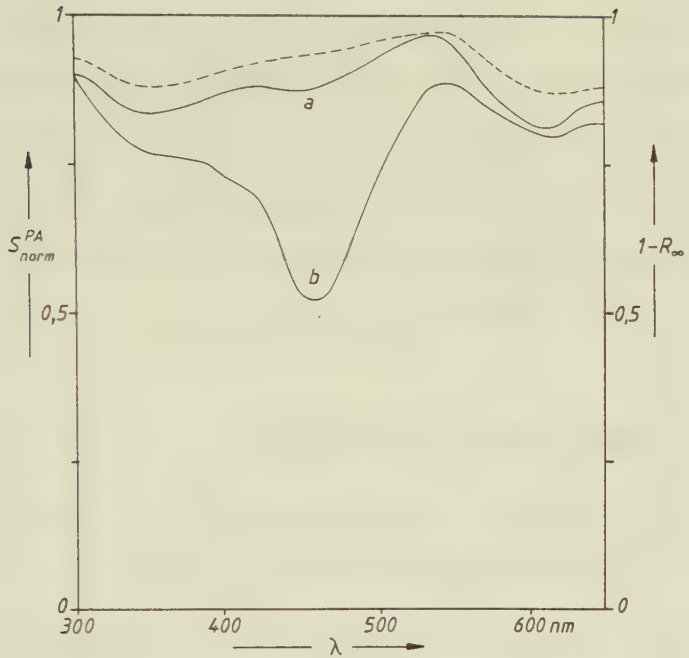

Abb. 4-11 :
PA-Spektrum eines α - Kupferphthalocyanin-Preßlings mit metallisch glänzender Oberfläche bei Modulationsfrequenzen von f=5 Hz (a) und f=1000 Hz (b)
---: Remissionsspektrum

Weise (s. Abschnitt 3.4) hergestellten Probe mit matter Oberfläche, Abb. 4-11 dagegen die entsprechenden Spektren einer Probe mit metallisch glänzender Oberfläche, wie sie beim Pressen einer Tablette auf eine polierte Unterlage entsteht. In Übereinstimmung mit einer Arbeit von HODUL und CARLSON /120/ ist das PA-Spektrum der spiegelreflektierenden Probe bei niedrigen Modulationsfrequenzen der integral reflektierten Lichtintensität weitgehend komplementär, obwohl ein diffus reflektierender Standard und eine ungeeignete Meßgeometrie nur eine qualitative Reflexionsmessung zuläßt. Bei hohen Modu-

lationsfrequenzen sind die PA-Spektren der diffus und der weitgehend regulär reflektierenden Proben jedoch praktisch identisch und ähneln den PA-Spektren dünner Kupferphthalocyanin-Aufdampffilme /107/. Dies ist ein Hinweis darauf, daß der beobachtete Glanz nicht nur an der Probenoberfläche, sondern auch durch die Reflexion an ausgericheten Kristallflächen in tieferliegenden Schichten der Probe erzeugt wird.

4.3.1 PA-Phasenwinkelspektren von Pigmenten

Von Pulvern und ähnlichen lichtstreuenden Proben sind in der Literatur bisher noch keine Phasenwinkelspektren veröffentlicht worden. Wie aus der folgenden Diskussion zu entnehmen ist, mag die Ursache dafür in der Tatsache liegen, daß meist schwach absorbierende Pulver mit ausgeprägter spektraler Struktur untersucht wurden.

Ausgehend von den in Abschnitt 3.3.3 und Abschnitt 4.1 gegebenen theoretischen Überlegungen, wurde von den Phasenwinkelspektren der untersuchten Pigmente ein zusätzlicher Aufschluß über den Einfluß des spektralen Streuvermögens auf die Wärmequellen- und damit auch auf die Lichtintensitätsverteilung (optische Eindringtiefe) erhofft.

Das Streuvermögen eines Pigmentes ist nach der Theorie von MIE /85/ durch das Verhältnis der aktuellen Lichtwellenlänge zum Partikeldurchmesser gegeben. Dabei erzeugt die Dispersion des in die Mieschen Streugesetze eingehenden komplexen Brechungsindex $m = n - ik$ (n = Realteil des Brechungsindex, k = Absorptionskoeffizient) eine zusätzliche spektrale Abhängigkeit des Streuvermögens. Die Arbeiten von JAENICKE /121/ und von BROCKES /122/ bieten Beispiele für die Anwendung dieser Theorie zum Zweck einer Teilchengrößenopti-

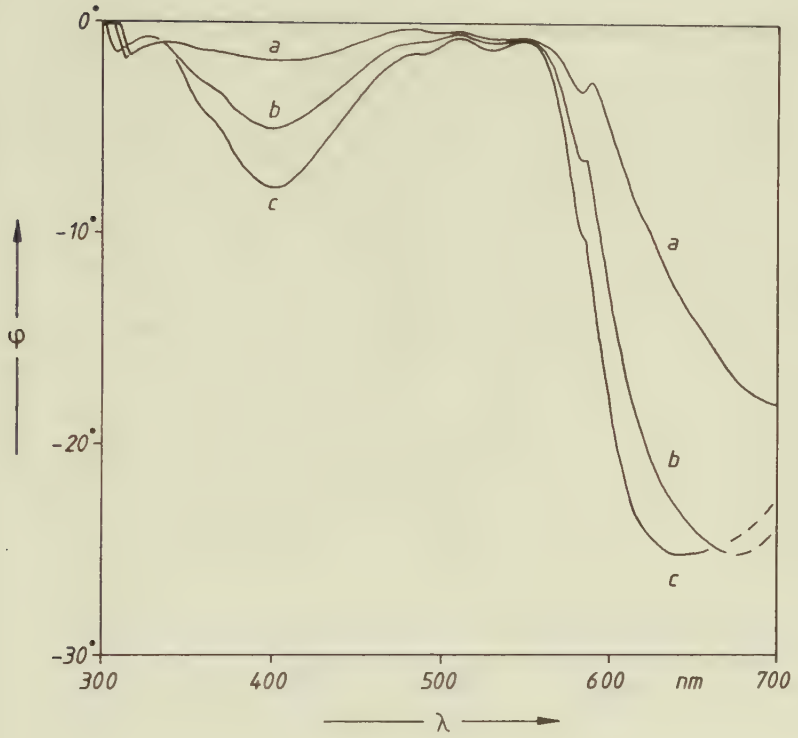

Abb. 4-12 :
PA-Phasenwinkelspektren eines β - Chinacridonpigmentes (Hostapermrot E3B) bei Modulationsfrequenzen von f=30 Hz (a), f=300 Hz (b) und f=900 Hz

mierung technischer Weiß- und Buntpigmente.

Das Phasenwinkelspektrum eines β - Chinacridonpigmentes (Hostapermrot E3B) zeigt die erwartete Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz (Abb. 4-12). Der vom PA-Amplitudenspektrum abweichende Verlauf kann jedoch nicht im Sinne einer zusätzlichen optischen Information gedeutet werden. Die beobachtbare Tendenz des Phasenwinkelspektrums, in einem Bereich geringer Absorption und damit großer optischer Eindringtiefe entgegen der Erwartung kleinere Phasen-

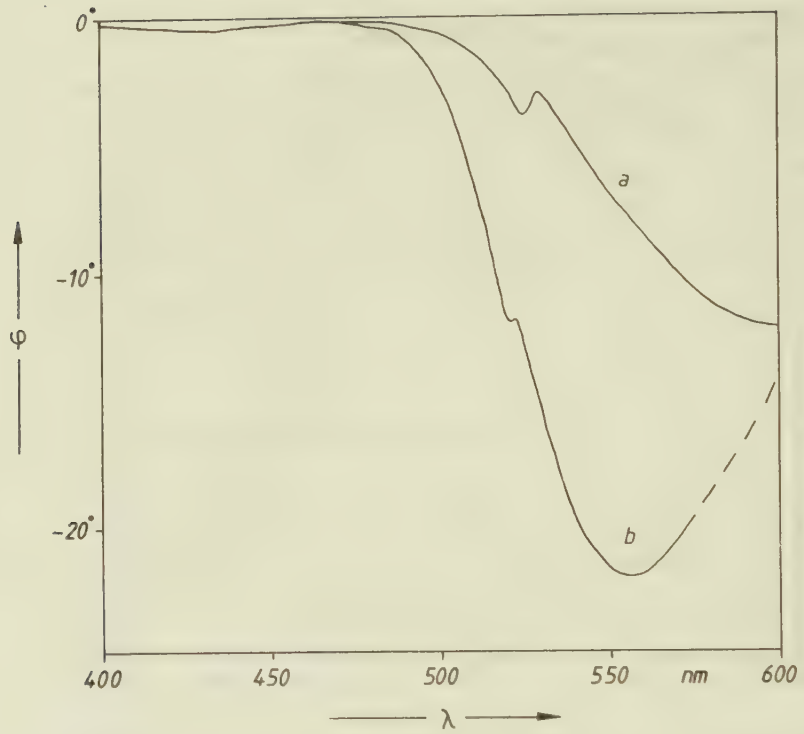

Abb. 4-13 :
PA-Phasenwinkelspektrum eines Cadmiumsulfid-Pigmentes (Cadmopur Goldgelb S) bei Modulationsfrequenzen von f=30 Hz (a) und f=900 Hz (b)

verschiebungen anzuzeigen, nimmt mit wachsender Modulationsfrequenz zu. Naturgemäß nimmt das Signal/Rausch-Verhältnis einer Phasenmessung bei kleinen (absoluten) PA-Signalen drastisch ab/19/.

Diese einer einfachen Anschauung widersprechende Antikorrelation von optischer Absorption und Phasenlage läßt sich besonders eindrucksvoll an der Absorptionskante eines Halbleiters demonstrieren (Abb. 4-13).

Ein analoges Verhalten der Phase des PA-Signals von Flüssigkeiten (Farb-

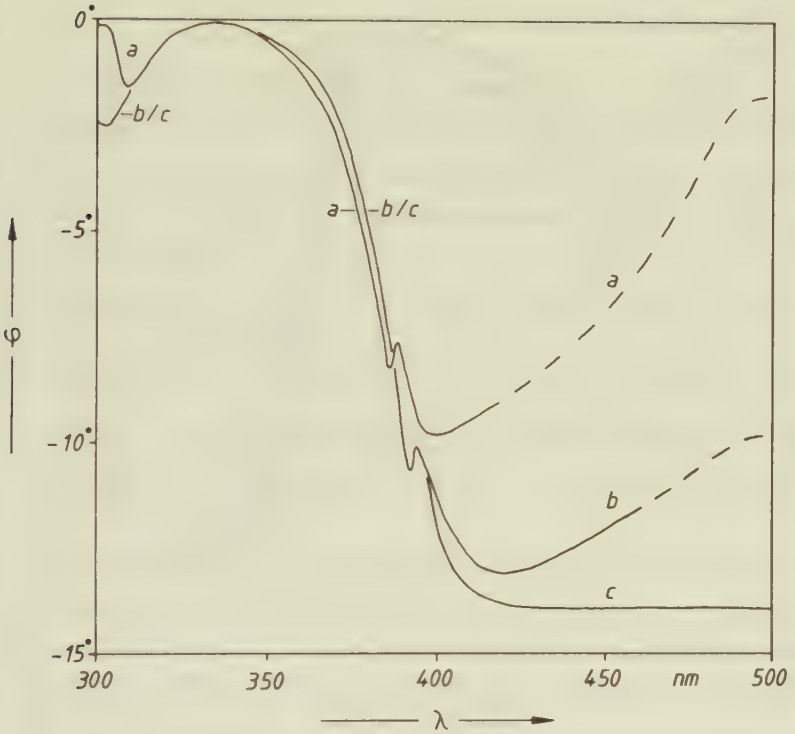

Abb. 4-14 :
PA-Phasenwinkelspektrum eines Titandioxid-Pigmentes (Bayertitan R-KB-3) bei einer Modulationsfrequenz von f=900 Hz (a) sowie nach sukzessivem Zusatz von jeweils einer Spur eines Pigmentrußes (b/c)

stofflosungen) wurde zuerst von POULET, CHAMBRON und UNTERREINER /19/ experimentell gefunden und von WETSEL /123/ im Rahmen des CP-Modells /82/ theoretisch behandelt. Danach trägt insbesondere bei geringer Absorption und damit großem durchstrahlten Probenvolumen dessen oszillierende thermische Expansion zum PA-Signal bei. Da dieser thermoelastische Beitrag ohne nennenswerte Verzögerung auf den optischen Anregungsimpuls folgt, eilt die Phasenlage der

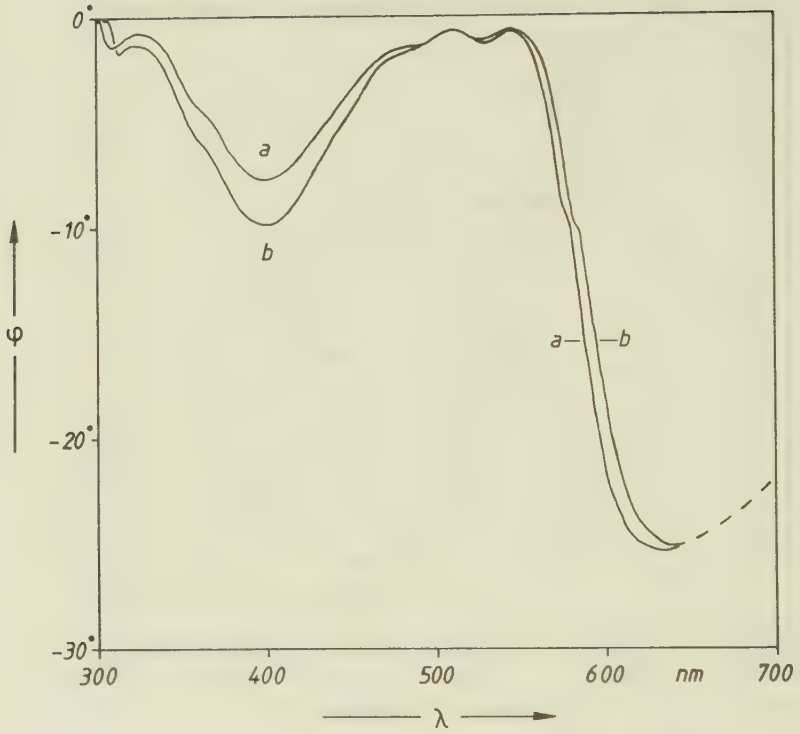

Abb. 4-15 :
PA-Phasenwinkelspektrum von zwei Teilchengrößenverteilungen eines β - Chinacridonpigmentes (a: Hostapermrot E3B, b: Hostapermrot E5B)

eines rein thermoakustisch erzeugten PA-Signales voraus. Der thermoelastische Beitrag gewinnt bei einer hohen Modulationsfrequenz ein zusätzliches Gewicht, da hochfrequente Dichteschwankungen (im Gegensatz zu einer thermischen Welle) einen Festkörper nahezu ungedämpft durchlaufen können. Wegen dieses thermoelastischen Beitrages zum PA-Signal kann sich auch die effektive Eindringtiefe einer photoakustischen Messung bei einer Frequenzerhöhung nicht in dem Maße wie die durch Gl. 2.5 definierte thermische Diffusionslänge μ verringern.

Die Konkurrenz der beiden an der Erzeugung des PA-Signals beteiligten Prozesse äußert sich auch in dem Auftreten artifizieller Schultern und Nebenmaxima innerhalb der langwelligen Bandenflanken. Die vorstehende Interpretation des von den entspechenden Amplitudenspektren abweichenden Verlaufs der PA-Phasenwinkelspektren kann durch die in Abb. 4-14 dargestellten Experimente gestützt werden. Ein Titandioxid-Pigment (Bayertitan R-KB-3) wurde mit sukzessiv zugesetzten Spuren eines Pigmentrußes verrieben und so im Remissionsbereich des Weißpigmentes eine geringfügige und gleichförmige Absorption erzeugt. Mit zunehmendem Rußgehalt nimmt das PA-Phasenwinkelspektrum die mit dem Absorptionsspektrum des Pigmentes übereinstimmende Form des PA-Amplitudenspektrums an.

In Spektralbereichen mit ausreichendem Lichtabsorptionsvermögen (und damit eines vernachlässigbaren thermoelastischen Beitrages) zeigt ein PA-Phasenwinkelspektrum eine erwartete Empfindlichkeit für auf unterschiedlichem Streuverhalten beruhende Differenzen in den optischen Eigenschaften ähnlicher Proben. Dies wird in Abb. 4-15 mit den PA-Phasenwinkelspektren von zwei Korngrößenverteilungen eines β-Chinacridonpigmentes (Hostapermrot E3B und Hostapermrot E5B) demonstriert, deren PA-Amplitudenspektren im Gegensatz zu den entsprechenden Remissionsspektren praktisch identisch sind (vgl. auch Abb. 4-9).

4.3 Konzentrationsabhängige Messungen

Kann mit einer Remissionsmessung das Absorptionsspektrum einer intensiv lichtabsorbierenden Probe nicht sichtbar gemacht werden, so wird das dafür verantwortliche mangelnde Streuvermögen durch Vermischen oder Vermahlen des tiefgefärbten Pulvers mit einem nichtabsorbierenden Weißstandard künstlich

erzeugt. Mit zunehmendem Verdünnungsgrad verändert sich das Remissionsspektrum einer derartigen Weißabmischung. Wird bei einer meist kleinen Chromophorkonzentration das Streuvermögen der Probe nur noch durch das Verdünnungsmittel bestimmt, so ändert sich die Spektrenstruktur bei weiterem Weißpigmentzusatz nicht mehr. Die Kubelka-Munk-Analyse des Remissionsspektrums ergibt dann eine sogenannte typische Farbkurve, die unter bestimmten Voraussetzungen dem Absorptionsspektrum der adsorbierten oder dispergierten Farbstoffkomponente entspricht.

Außer zur Ermittlung eines Absorptionsspektrums können konzentrationsabhängige Remissionsmessungen auch der Erstellung quantitativ-analytischer Eichkurven oder der Überprüfung theoretischer Vorhersagen dienen /86/.

In den folgenden beiden Abschnitten wird über vergleichende PA- und Remissionsmessungen berichtet, die unter den obengenannten Aspekten durchgeführt wurden.

4.3.1 PA- und Remissionsspektren von Verdünnungsreihen

Mit der in der Literatur postulierten Komplementarität zwischen dem PA-Signal und der Remission einer opaken lichtstreuenden Probe wurde folgerichtig die zuvor skizzierte Verdünnungstechnik als einzige Möglichkeit zur Überwindung der photoakustischen Signalsättigung vorgeschlagen /67,98,124/ und dabei wiederum der Einfluß der Modulationsfrequenz auf den Unterschied zwischen PA- und Remissionsspektroskopie ignoriert. Im Vergleich zu den hier untersuchten technischen Buntpigmenten wurden nur mäßig absorbierende Feststoffe, vorzugsweise das als Laborchemikalie greifbare Kaliumdichromat, untersucht.

In diesem Abschnitt sollen Weißabmischungen von Buntpigmenten in Form bindemittelfreier Pulverpreßlinge behandelt werden. Die frequenzabhängig gemessenen PA-Spektren und die Remissionsspektren der Verdünnungsreihe eines hellroten β-Chinacridonpigmentes (Hostapermrot E3B; Spektren des Purtones: Abb. 4-2) mit einem nur mäßig streuenden und im gesamten erfaßten Spektralbereich praktisch nicht absorbierenden Magnesiumoxid-Pulver (Merck p.a.) (Abb. 4-16 bis Abb. 4-18) werden den entsprechenden Spektren von Abmischungen eines dunkelroten Monoazopigmentes (Permanentbordo FRR; Spektren des Purtones: Abb. 4-4) mit einem feinteiligen technischen Weißpigment (Bayertitan R-KB-3) hohen Streuvermögens und mit einer Absorptionsbande im nahen UV-Bereich gegenübergestellt.

Die Abmischungen wurden durch gemeinsames Mahlen der definiert eingewogenen Komponenten in einem Achatmörser hergestellt. Mit diesem manuellen Verfahren ist besonders bei den Buntpigment-Titandioxid-Abmischungen nur eine unvollständige Dispergierung der beiden feinteiligen Pulver zu erreichen.

Im Vergleich zu den PA- und Remissionsspektren des Purtones werden die Unterschiede zwischen den mit den verschiedenen Methoden und bei unterschiedlichen Modulationsfrequenzen aufgenommenen Spektren der Abmischungen mit zunehmendem Verdünnungsgrad geringer (Abb. 4-16 bis Abb. 4-18). Gleichzeitig wird aber auch deutlich, daß sich eine Erhöhung der Modulationsfrequenz auf die Struktur eines PA-Spektrums ganz anders auswirkt als die Verdünnungstechnik. Wie in der Remissionsspektroskopie bekannt /86/, ändern sich auch in einem PA-Spektrum die Intensitätsverhältnisse von Absorptionsbanden mit zunehmendem Weißpigmentanteil. Für dieses Phänomen gibt es zwei Ursachen.

Einerseits mißt man bei großen Verdünnungen das Spektrum eines z.T. molekulardispers adsorbierten Farbstoffes, wogegen das Absorptionsspektrum eines Feststoffes eine typische Kristalleigenschaft ist, die sich bereits bei einem

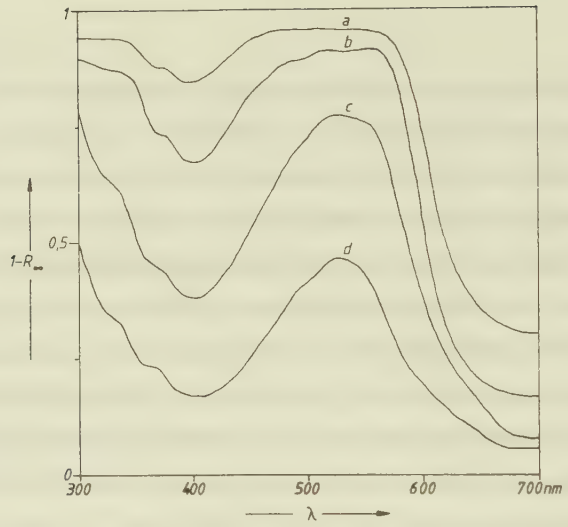

Abb. 4-16

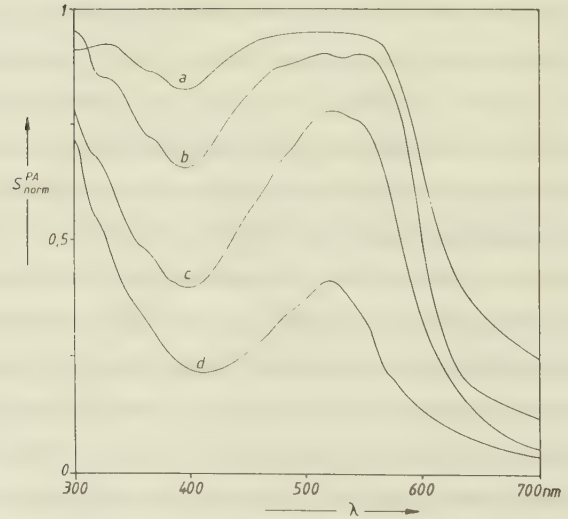

Abb. 4-17

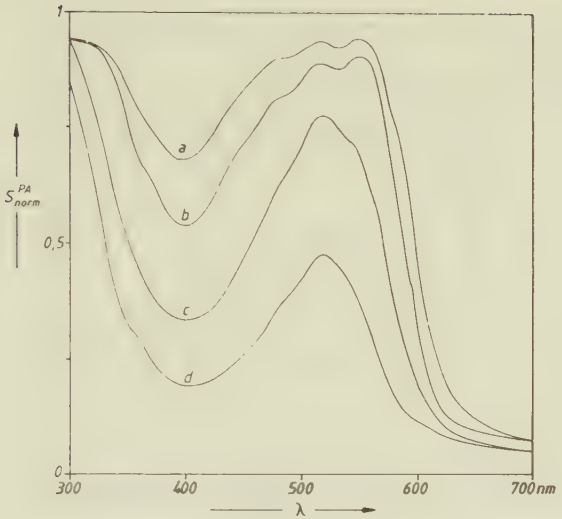

Abb. 4-18

Abb. 4-16 :
Remissionsspektren der Verdunnungsreihe eines ß-Chinacridonpigmentes (Hostapermrot E3B) mit Magnesiumoxidpulver
Buntpigmentanteile: 50% (a), 10% (b), 0,8% (c) und 0,1% (d)

Abb. 4-17 :
PA-Spektren der Verdünnungsreihe eines Buntpigmentes bei einer Modulationsfrequenz von f=5 Hz
Buntpigment, Weißstandard und Mischungsverhältnisse (a-d) wie in Abb. 4-16

Abb. 4-18 :
PA-Spektren der Verdunnungsreihe eines Buntpigmentes bei einer Modulationsfrequenz von f=1000 Hz
Buntpigment, Weißstandard und Mischungsverhältnisse (a-d) wie in Abb. 4-16

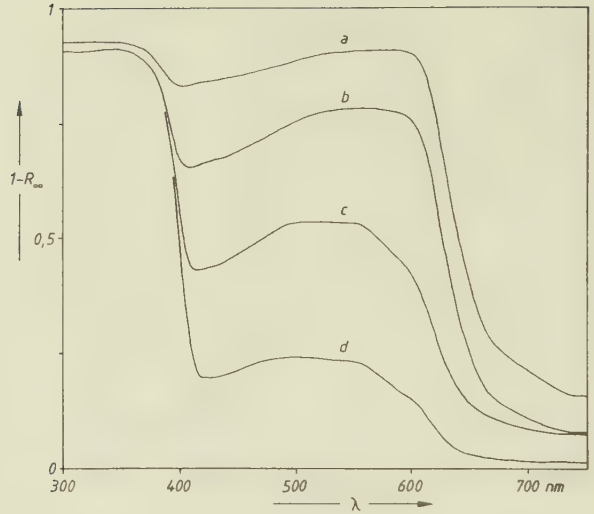

Abb. 4-19

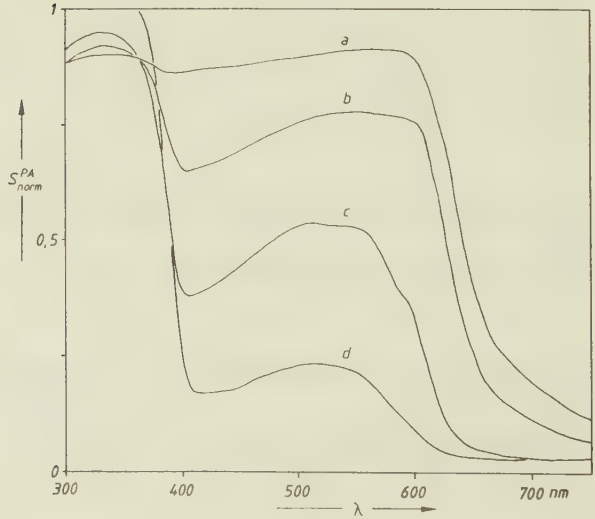

Abb. 4-20

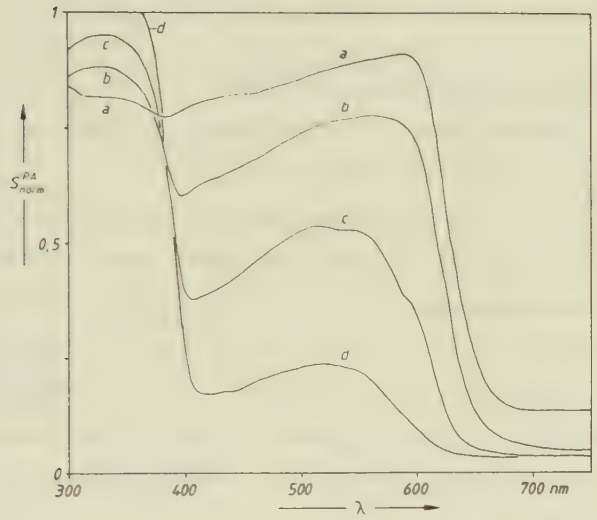

Abb. 4-21

Abb. 4-19 :
Remissionsspektren von Abmischungen eines Monoazopigmentes (Permanentbordo FRR) mit einem Rutil-Weißpigment (Bayertitan R-KB-3)
Buntpigmentanteile: 40% (a), 10% (b), 1% (c) und 0,1% (d)

Abb. 4-20 :
PA-Spektren von Abmischungen eines Buntpigmentes bei einer Modulationsfrequenz von f=5 Hz
Buntpigment, Weißpigment und Mischungsverhältnisse (a-d) wie in Abb. 4-19

Abb. 4-21 :
PA-Spektren von Abmischungen eines Buntpigmentes bei einer Modulationsfrequenz von f=1000 Hz
Buntpigment, Weißpigment und Mischungsverhältnisse (a-d) wie in Abb. 4-19

Modifikationswechsel drastisch ändern kann. Allein das Mahlen in Gegenwart einer ungeeigneten Weißkomponente genügt zur (partiellen) Umwandlung einer thermodynamisch instabilen Kristallstruktur /125/.

Die zweite Ursache für die vom Verdünnungsgrad abhängende Struktur eines PA- oder Remissionsspektrums ist die Wellenlängenabhängigkeit des Streukoeffizienten des Verdünnungsmittels. Die spektrale Abhängigkeit des Streuvermögens wird gravierend, wenn der durchschnittliche Partikeldurchmesser des verwendeten Weißpigmentes von der Größenordnung der Lichtwellenlänge ist. Bei den technisch meist verwendeten Titandioxid-Pigmenten kommt zusätzlich eine ausgeprägte Dispersion des Brechungsindex jenseits der Absorptionskante im nahen UV-Bereich hinzu, die koloristisch durchaus erwünscht ist.

Die PA- und Remissionsspektren eines Monoazopigmentes der Naphthol AS-Reihe (Permanentbordo FRR) mit einem Rutilpigment (Bayertitan R-KB-3) zeigen mit zunehmendem Weißpigmentanteil eine Blauverschiebung des Absorptionsmaximums von insgesamt $\Delta\lambda = 70$ nm (Abb. 4-19 bis Abb. 4-21). Die Konsequenzen einer notwendigerweise willkürlichen Wahl eines Absorptionsmaximums zur Erstellung quantitativ-analytischer Eichkurven werden im nächsten Abschnitt diskutiert.

Allein schon der Vergleich der PA- und Remissionsspektren von Verdünnungsreihen mag erklären, warum in der Literatur wegen der nahezu ausschließlichen Untersuchung schwach absorbierender Pulver viele der in dieser Arbeit erstmals vorgestellten spezifisch photoakustischen Phänomene und Meßeffekte übersehen wurden. Dies gilt auch für die PA-Phasenwinkelspektren von lichtstreuenden Proben. Aus Abb. 4-22 ist zu entnehmen, daß ein PA-Phasenwinkelspektrum von einem in geringer Konzentration in einer streuenden Matrix dispergierten Farbstoff selbst bei hohen Modulationsfrequenzen keine Information mehr über dessen Absorptionsspektrum enthält. Bei niedrigen Modulationsfre-

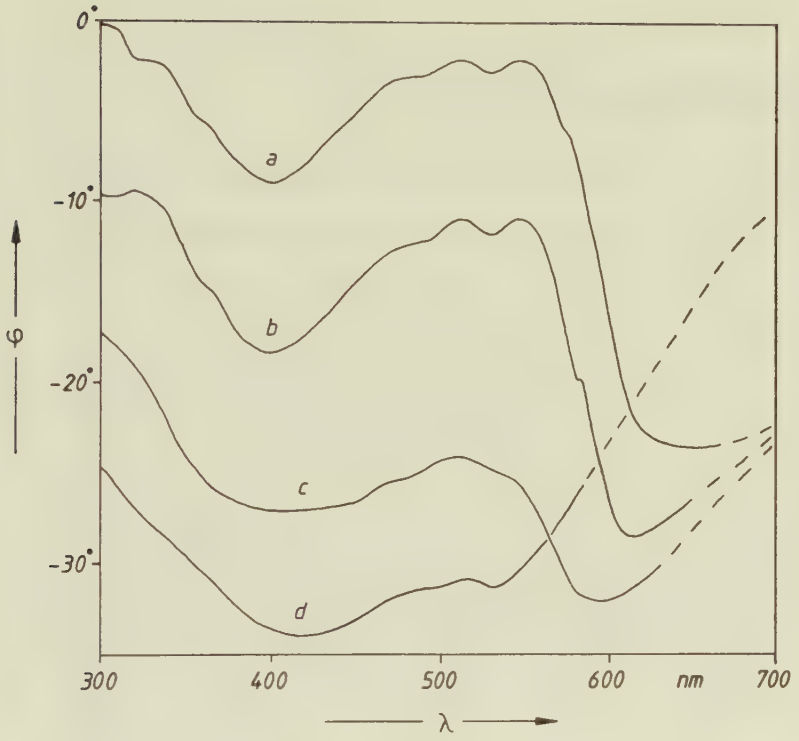

Abb. 4-22 :
PA-Phasenwinkelspektren der Verdünnungsreihe eines β-Chinacridonpigmentes (Hostapermrot E3B; PA-Amplitudenspektren: Abb. 4-18) bei einer Modulationsfrequenz von f=900 Hz - Verdünnungsmittel: Magnesiumoxidpulver (Merck p.a.) Buntpigmentanteile: 50% (a), 10% (b), 0,8% (c) und 0,1% (d)

quenzen bleiben auch die Phasenwinkelspektren von Proben höheren Chromophorgehaltes ohne analytische Aussage.

Die Gründe für den bei einer schwach absorbierenden Probe gegenüber dem PA-Amplitudenspektrum abweichenden Verlauf des Phasenwinkelspektrums wurden bereits in Abschnitt 4.2.2 diskutiert.

4.3.2 Quantitativ-analytische Eichkurven

Die Erstellung empirischer Korrelationen für die Konzentrationsabhängigkeit des PA-Signals ist eines der häufigsten Themen experimenteller Arbeiten an lichtstreuenden, meist pulverförmigen Proben. Dabei geht es neben der Demonstration analytischer Anwendungsmöglichkeiten der PAS /30,71-74,98,126/ auch um die Verifizierung theoretischer Ansätze /29,70,76/.

In einer frühen Arbeit von CASTLEDEN, ELLIOTT, KIRKBRIGHT und SPILLANE /74/ zur Auswertung von Dünnschichtchromatogrammen wird die Linearität der gefundenen Eichkurven hervorgehoben. Bei den in diesem Beispiel vorkommenden geringen Konzentrationen ist diese jedoch auch bei Remissionsmessungen zu erwarten. BURGGRAF und LEYDEN /70/ versuchen, die bei höheren Konzentrationen von einer Proportionalität abweichende Korrelation zwischen Chromophorgehalt und PA-Signal durch eine modifizierte Rosencwaig-Gersho-Theorie zu erklären (s. Abschnitt 2.3 und 4.1). RÖHL, MC CLENNY und PALMER /29/ berücksichtigen die Remission der untersuchten Proben, um die Meßdaten durch theoretische Kurven approximieren zu können. CARLSON und HODUL /76/ benutzen schließlich eine von ADAMS, KING und KIRKBRIGHT /127/ für optisch homogene Proben abgeleitete Beziehung zur Vorhersage der PA-Spektren von binären Mischungen von Seltenerdoxiden.

Ausgehend von den theoretischen Überlegungen in Abschnitt 4.1 wird in dieser Arbeit der Einfluß der Modulationsfrequenz auf mit der PAS erstellte Eichkurven studiert, da die in der Literatur berichteten Messungen bei jeweils nur einer Modulationsfrequenz durchgeführt wurden, die teilweise überhaupt nicht genannt wird /70,72,74,98/ und bei den anderen Arbeiten unter f = 100 Hz liegt.

Die für die PAS erhaltenen Eichkurven werden mit den Meßergebnissen der

Remissionsspektroskopie verglichen. Darüberhinaus werden die Möglichkeiten einer modifizierten Kubelka-Munk-Analyse sowie einer einfachen Polynomapproximation zur mathematischen Beschreibung der empirisch gefundenen Bezugskurven erprobt.

Die Probenherstellung (s. Abschnitt 4.3.1) und die Meßbedingungen (s. Abschnitt 4.2) wurden bereits beschrieben.

In Abb. 4-23 sind die auf gleichen Ordinatenmaßstab normierten remissionsphotometrischen und photoakustischen Eichkurven für die Verdünnungsreihe eines ß-Chinacridonpigmentes (Hostapermrot E3B) mit einem Magnesiumoxid-Pulver (Merck p.a.) dargestellt (Spektren: Abb. 4-16 bis Abb. 4-18).

Die photometrisch und photoakustisch erstellten Eichkurven unterscheiden sich in ihrer Krümmung, wobei die der PAS-Eichkurven mit zunehmender Modulationsfrequenz kleiner und gleichmäßiger wird, so daß sich die bei f = 1000 Hz erhaltene Kurve durch ein quadratisches Polynom der Form

$$S_{norm}^{PA} = ac^2 + bc + d \qquad (4.17)$$

befriedigend approximieren läßt (Tab. 4-1), wobei im folgenden das Quadrat des Korrelationskoeffizienten r als Maß für die Güte einer Anpassung gelten soll.

Die unterschiedliche Krümmung der Eichkurven von PAS und Remissionsphotometrie ist nach dem Vergleich der Spektrenstrukturen in den Abschnitten 4.2 und 4.3.1 ein weiterer Beweis , daß die auch in einer ähnlich quantitativ-analytischen Arbeit von KING, DAVIDSON und PHILLIPS /98/ postulierte Proportionalitat zwischen dem PA-Signal S_{norm}^{PA} und dem photometrischen Meßwert $(1-R_\infty)$ nicht erfüllt ist.

Auch die Phasenlage ϕ der PA-Signalamplitude erweist sich als ein zuver-

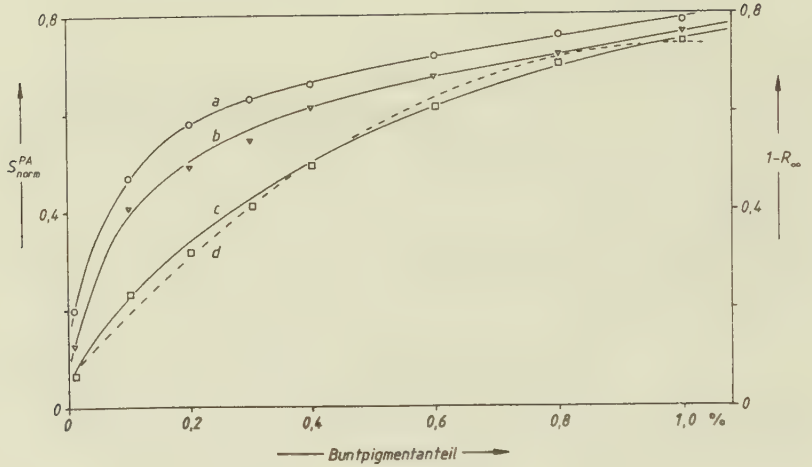

Abb. 4-23 :
Remissionsphotometrischer Meßwert ($1-R_\infty$) (a) sowie das PA-Signal bei Modulationsfrequenzen von f=30 Hz (b) und f=1000 Hz (c) im Absorptionsmaximum (λ = 520 nm) der Verdünnungsreihe eines β - Chinacridonpigmentes (Hostapermrot E3B) mit Magnesiumoxidpulver (Merck p.a.)
d (---): Approximation der Eichkurve (c) durch ein quadratisches Polynom

lässiges Maß für den Chromophorgehalt eines lichtstreuenden Mediums (Abb. 4-24). Allerdings ist eine von BURGGRAF und LEYDEN /70/ beobachtete Überlegenheit der Phasenmessung gegenüber der Amplitudenmessung nicht zu erkennen. In Übereinstimmung mit diesen Autoren ist jedoch (wie bei der PA-Amplitude) eine Anpassung der Meßwerte durch ein quadratisches Polynom möglich. (Der theoretische Teil dieser bereits mehrfach erwähnten Arbeit besteht im Prinzip darin, einen bestehenden Ausdruck für die Konzentrationsabhängigkeit in eine derartige Polynomform umzugestalten.)

Wenn das theoretische Modell in Abschnitt 4.1 auch die Unterschiede zwischen PAS und Remissionsspektroskopie betont, so zeigt es aber doch gleichzeitig den engen Zusammenhang beider Methoden auf, der sich hier in einer

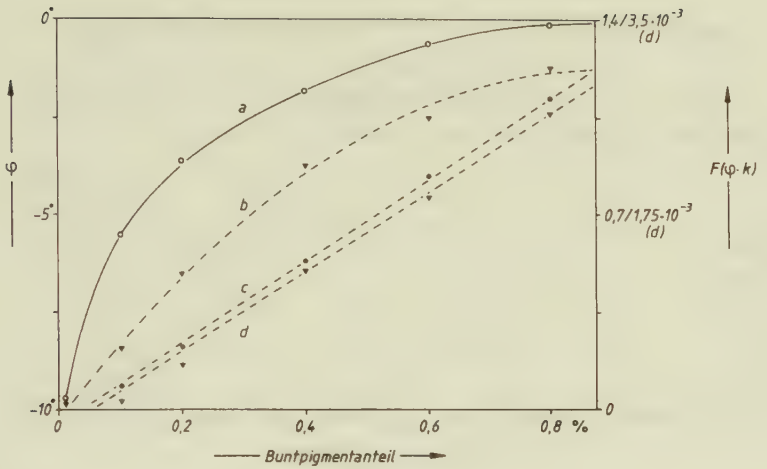

Abb. 4-24 :
Phasenlage ϕ des PA-Signals im Absorptionsmaximum (λ = 520 nm) der Verdünnungsreihe eines β - Chinacridonpigmentes (Hostapermrot E3B) mit Magnesiumoxidpulver (Merck p.a.) bei Modulationsfrequenzen von f=5 Hz (a) und f=30 Hz (b)
---: Approximation der Eichkurve durch ein quadratisches Polynom (b)
c: Kubelka-Munk-Analyse der Eichkurve bei f=5 Hz (linke Werte der Skala)
d: Kubelka-Munk-Analyse der Eichkurve bei f=30 Hz (rechte Werte der Skala)

Anwendbarkeit der Kubelka-Munk-Funktion (Gl. 2.8) auf die mit Hilfe der PAS erstellten Eichkurven zeigt.

Zu diesem Zweck muß zunächst eine Beziehung zwischen den Meßgrößen S^{PA}_{norm} und $(1-R_\infty)$ gefunden werden, die eine Übertragung des Kubelka-Munk-Formalismus auf PAS-Meßwerte erlaubt. Es zeigt sich, daß die Kubelka-Munk-Funktion als empirisches Hilfsmittel zur Auswertung von PAS-Eichkurven brauchbar ist, wenn man willkürlich die physikalisch nicht gegebene Proportionalität der Werte von S^{PA}_{norm} und $(1-R_\infty)$ für die höchsten Farbstoffgehalte annimmt:

$$S^{PA}_{norm} \equiv k_{max} \cdot (1-R_\infty)_{max} \qquad (4.18)$$

Tab. 4-1 : Approximation der PAS-Eichkurven in Abb. 4-23 und Abb. 4-24 durch quadratische Polynome der Form $ac^2 + bc + d$

	f/Hz	a	b	d	r^2
S^{PA}_{norm}	30	-2,2	3,7	0,4	0,921
S^{PA}_{norm}	1000	-1,9	3,9	0,2	0,994
ϕ	5	-21,9	28,5	0,8	0,947
ϕ	30	-11,5	20,3	-0,2	0,997

Tab. 4-2 : Kubelka-Munk-Analyse der PAS-Eichkurven in Abb. 4-23 und Abb. 4-24

	f/Hz	k_{max}	k_{opt}	r^2
$(1-R_\infty)$	-	1	1	0,982
S^{PA}_{norm}	30	0,420	0,420	0,989
S^{PA}_{norm}	1000	0,366	0,100	0,990
ϕ	5	0,075	0,075	0,996
ϕ	30	0,08	0,008	0,990

Mit Hilfe dieses k_{max}-Faktors werden dann die Kubelka-Munk-Funktionen $F(k_{max} \cdot S^{PA}_{norm})$ der PAS sowie deren Abweichungen von einer Linearität berechnet (Computerprogramm). Bei höheren Modulationsfrequenzen kann der Korrelationskoeffizient r unter Variation des Parameters k optimiert werden. Der Faktor k_{opt} weicht dabei von k_{max} stets zu kleineren Werten hin ab. Physikalisch bedeutet dies, daß sich das PA-Signal in dem betrachteten Konzentra-

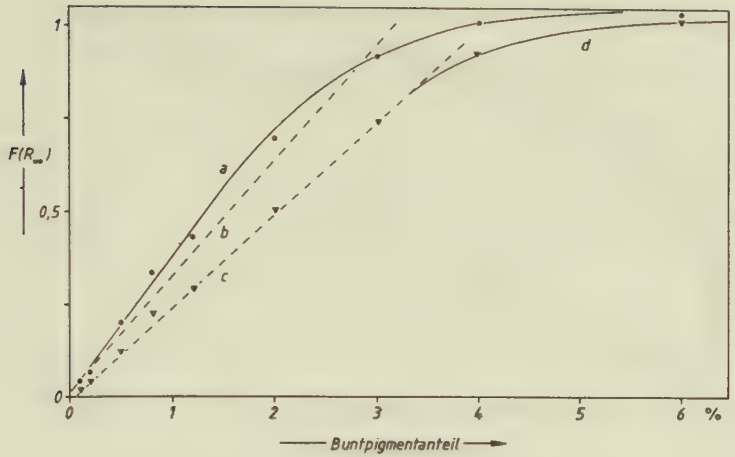

Abb. 4-25 :
Kubelka-Munk-Funktion $F(R_\infty)$ von Abmischungen eines Monoazopigmentes (Permanentbordo FRR) mit einem Rutilpigment (Bayertitan R-KB-3) bei λ = 510 nm (a) und λ = 585 nm (b)
---: durch lineare Regression im Konzentrationsbereich bis 3% (a) und bis 4% (b) ermittelte Ausgleichsgeraden

tionsintervall um c_{max} herum mit der Konzentration stärker ändert als der photometrische Meßwert $(1-R_\infty)$.

Dies Verfahren ist auch auf die konzentrationsabhängige Phasenlage ϕ des PA-Signals anwendbar und liefert die entsprechenden $F(k_{opt} \cdot \phi)$ - Werte (Abb. 4-24). Die Auswertung der in Abb. 4-23 und Abb. 4-24 gezeigten Eichkurven ist in Tab. 4-1 und Tab. 4-2 zusammengefaßt.

Am Beispiel der Abmischungen eines Monoazopigmentes (Permanentbordo FRR) mit einem Rutilpigment (Bayertitan R-KB-3) wird das zuvor geschilderte Verfahren auf einen größeren Konzentrationsbereich und ein System mit extremen optischen Eigenschaften und geringer Teilchengröße übertragen. Entsprechend der Verschiebung des Absorptionsmaximums (s. Abb. 4-19 bis Abb. 4-21) wurden

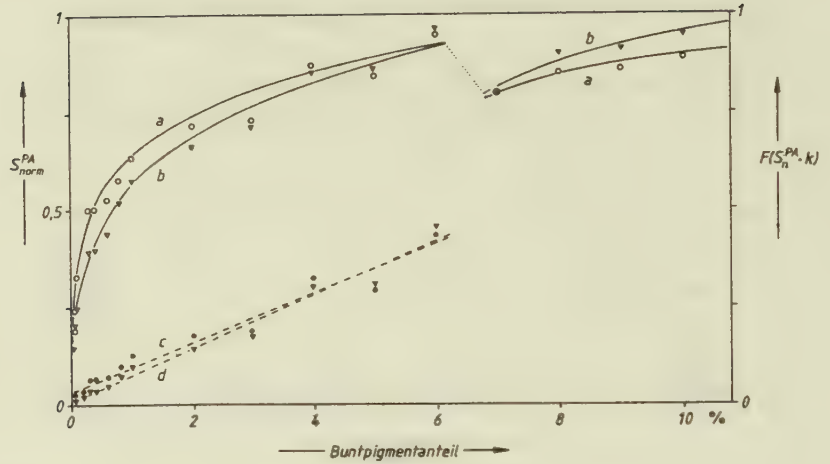

Abb. 4-26 :
PA-Signal von Abmischungen eines Monoazopigmentes (Permanentbordo FRR) mit einem Rutilpigment (Bayertitan R-KB-3) bei λ = 510 nm (a) und λ = 585 nm (b) ---: durch lineare Regression ermittelte Ausgleichsgeraden für die Kubelka-Munk-Funktionen der Meßwerte bei λ = 510 nm (c) und λ = 585 nm (d)
Modulationsfrequenz: $f_{\sim}$ = 5 Hz

Eichkurven jeweils im Absorptionsmaximum der Abmischungen mit hohem Buntpigmentgehalt (λ = 585 nm; dies ist auch das Absorptionsmaximum des PA-Purtonspektrums in Abb. 4-4) und im Absorptionsmaximum der Abmischungen mit niedrigem Buntpigmentgehalt (λ = 510 nm) aufgenommen.

Die Kubelka-Munk-Analyse der remissionsphotometrisch erstellten Eichkurven ergibt nur bis zu einer Buntpigmentkonzentration von 3% bzw. 4% Geraden (Abb. 4-25). Die mit Hilfe der PAS gewonnenen Eichkorrelationen (Abb. 4-26 bis Abb. 4-29) haben eine von der Modulationsfrequenz abhängige Krümmung. Allerdings ist der Einfluß der Modulationsfrequenz weniger ausgeprägt als bei der Magnesiumoxid-Verdünnungsreihe, da das hohe Streuvermögen des Rutilpigmentes nur eine kleinere optische Eindringtiefe zuläßt.

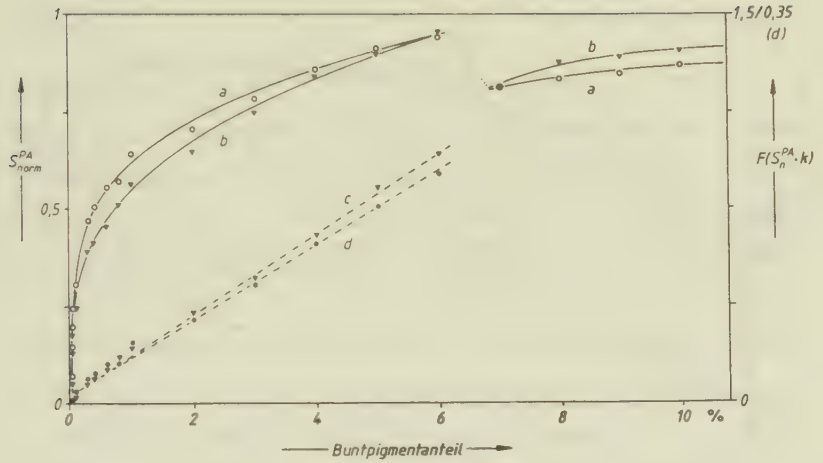

Abb. 4-27 :
wie Abb. 4-26
Modulationsfrequenz: f = 30 Hz

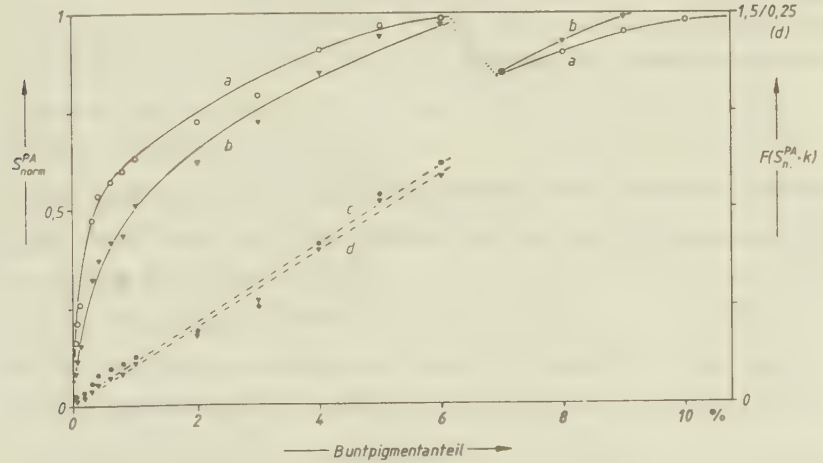

Abb. 4-28 :
wie Abb. 4-26
Modulationsfrequenz: f = 1000 Hz

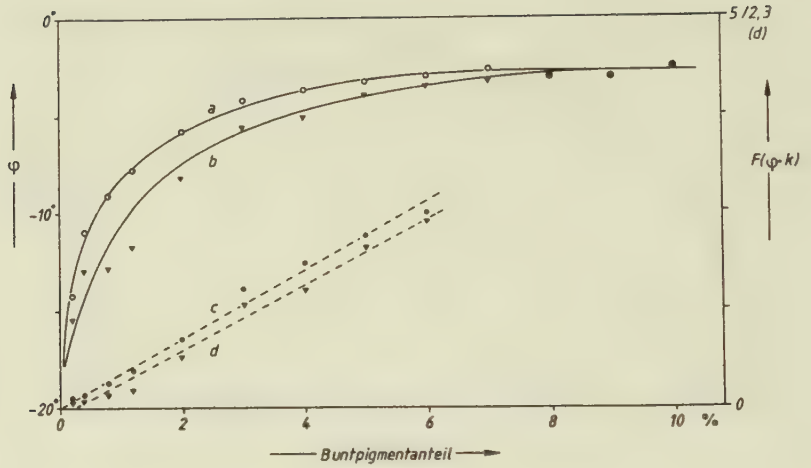

Abb. 4-29 :
Phasenlage ϕ des PA-Signals von Abmischungen eines Monoazopigmentes (Permanentbordo FRR) mit einem Rutilpigment (Bayertitan R-KB-3) bei λ = 510 nm (a) und λ = 585 nm (b) in Abhängigkeit vom Buntpigmentanteil
---: c und d wie in Abb. 4-26
Modulationsfrequenz: f = 1000 Hz

Der wesentliche Unterschied zu den bisher gezeigten PAS-Eichkurven besteht in einer unabhängig von der Modulationsfrequenz und reproduzierbar bei einem Buntpigmentgehalt von ca. 6,5% auftretenden Diskontinuität im Verlauf der Signalamplitude. Auch die PA-Spektren zeigen in der Nähe dieser Buntpigmentkonzentration eine in Abschnitt 4.3.1 beschriebene Veränderung der Bandenstruktur. Das sich ebenfalls in diesem Konzentrationsintervall deutlich ändernde Fließverhalten des Pulvers unter der Druck- und Scherbeanspruchung des Mahlens weist darauf hin, daß bei einem Massenanteil von mehr als 6.5% der organische Farbstoff die kontiuierliche Phase der festen Dispersion bildet. Eine derartige Phaseninversion wirkt sich jedoch offensichtlich auf den Wärmetransport in der Probe und die Wärmeübertragung an der Grenzfläche zum

Kopplungsgas aus.

Die Ergebnisse der Eichkurven-Auswertung nach Kubelka-Munk und die einer Polynomapproximation sind in Tab. 4-3 und Tab. 4-4 zusammengefaßt. In der Regel zeigen die bei λ = 585 nm (Absorptionsmaximum des Purtones) gemessenen Werte eine geringere Abweichung vom berechneten Kurvenverlauf als die Meßwerte bei λ = 510 nm.

Diese Experimente und Rechnungen zeigen, daß eine für die PAS modifizierte Kubelka-Munk-Funktion die Konzentrationsabhängigkeit des PA-Signals eines in einem nichtabsorbierenden, aber lichtstreuenden Medium verteilten Farbstoffes beschreiben kann. Um jedoch einen vernünftigen Startwert für die Optimierung des empirischen Umrechnungsfaktors k zu erhalten, muß die Remission einer Eichprobe bekannt sein.

Wenn auch die Analyse von PAS-Meßdaten mit Hilfe der Kubelka-Munk-Theorie von KING, DAVIDSON und PHILLIPS /98/ erwähnt wird, so bleiben diese Autoren jedoch konkrete Beispiele hierfür schuldig. Insbesondere bleibt das (wie der vorstehende Abschnitt gezeigt hat, physikalisch problematische) numerische Verfahren unklar.

Eine Anwendung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Meß- und Auswertungsmethode zur Bestimmung von Farbstoffkonzentrationen in Textilien wurde gesondert veröffentlicht /128/.

Tab. 4-3 : Kubelka-Munk-Analyse der Eichkurven in Abb. 4-25 bis Abb. 4-29

	λ/nm	c/%	f/Hz	k_{max}	k_{opt}	r^2
$(1-R_\infty)$	510	3	-	1,00	1,00	0,988
"	585	4	-	1,00	1,00	0,995
S^{PA}_{norm}	510	6	5	0,25	0,25	0,954
"	585	6	5	0,25	0,25	0,979
"	510	6	30	0,55	0,55	0,992
"	585	6	30	0,55	0,40	0,993
"	510	6	1000	0,60	0,60	0,986
"	585	6	1000	0,65	0,35	0,995
ϕ	510	6	1000	0,50	0,50	0,990
"	585	6	1000	0,45	0,45	0,987

Tab. 4-4 : Approximation der PAS-Eichkurven (Abb. 4-26 bis Abb. 4-29) im Bereich kleiner Buntpigmentgehalte (0% bis 0,6%; jeweils 7 Meßwerte) durch quadratische Polynome

	λ/nm	f/Hz	r^2
S^{PA}_{norm}	510	5	0,951
"	585	5	0,962
"	510	30	0,963
"	585	30	0,979
"	510	1000	0,984
"	585	1000	0,999
ϕ	510	1000	0,990
"	585	1000	0,990

4.4 Packungsdichte und PA-Signal von Pigmentpulvern

Aufgrund apparativer Gegebenheiten (s. Abschnitt 3.4), wegen der Anwendbarkeit des theoretischen Modells (s. Abschnitt 4.1) und im Sinne einer reproduzierbaren Probenherstellung wurden die bisher berichteten Experimente an Pulverpreßlingen definierter Packungsdichte ausgeführt. Im Gegensatz dazu werden in der Literatur ausschließlich Messungen an locker geschütteten Pulvern beschrieben.

Um den Einfluß der Packungsdichte eines Pulvers auf sein PA-Signal und sein PA-Spektrum zu studieren, wurden Proben des bereits mehrfach als Vergleichssubstanz herangezogenen β - Chinacridonpigmentes Hostapermrot E3B mit variabler Packungsdichte ρ hergestellt und das PA-Signal sowie dessen Phasenlage ϕ im Absorptionsmaximum (λ = 555 nm) und in einem Spektralbereich niedriger Absorption (λ = 750 nm) bei unterschiedlichen Modulationsfrequenzen gemessen.

Abb. 4-30 und Abb. 4-31 zeigen, daß die PA-Signalamplitude bei einer Kompression des Pulvers von 0,4 g/cm^3 auf $1 g/cm^3$ für λ = 555 nm um 50% und für λ = 750 nm um 30% abnimmt. Dies Ergebnis weist darauf hin, daß die Expansion des Anteils an Kopplungsgas, der sich in den Hohlräumen eines Pulvers befindet, einen wesentlichen (thermoelastischen) Beitrag zur Erzeugung des PA-Signals leistet /101/. Mit einer Verdichtung der Probe wird darüberhinaus aber auch die Wärmeaustauschfläche an der Grenze zwischen der Probe und dem frei expansionsfähigen Kopplungsgas verkleinert.

Die bereits in Abschnitt 4.2 erwähnte unterschiedliche Abhängigkeit des PA-Signals einer Pigment- und einer Rußprobe von der Modulationsfrequenz äußert sich in frequenzspezifischen Meßkurven, die um einen über die gesamte variierte Packungsdichte jeweils konstanten Faktor gegeneinander verschoben

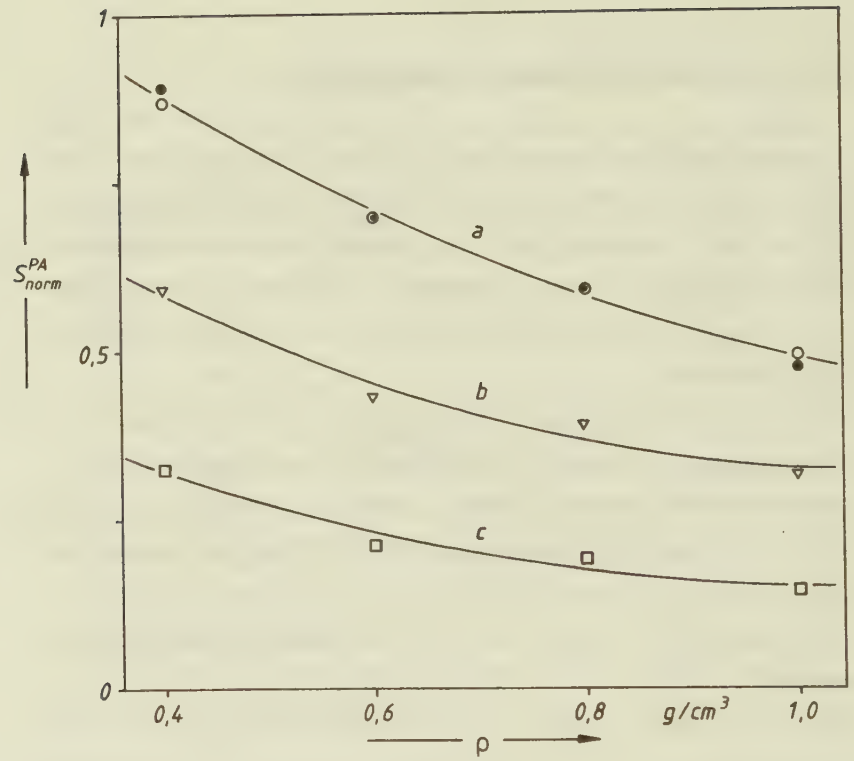

Abb. 4-30 :
PA-Signal im Absorptionsmaximum (λ = 555 nm) eines Buntpigmentes (Hostapermrot E3B) als Funktion der Packungsdichte ρ bei Modulationsfrequenzen von f=600 Hz sowie f=160 Hz (a), bei f=35 Hz (b) und f=5 Hz (c)

sind. Dieser von der Packungsdichte weitgehend unabhängige Einfluß der Modulationsfrequenz weist darauf hin, daß im wesentlichen die optischen Eigenschaften der Pigmentproben für die von einem erwarteten f^{-1}-Verhalten abweichende Frequenzabhängigkeit ihres PA-Signals verantwortlich sind. Die lokale Lichtintensitätsverteilung verschiebt sich in einer lichtstreuenden Probe mit zunehmendem Streuvermögen zur Probenoberfläche, so daß sich eine

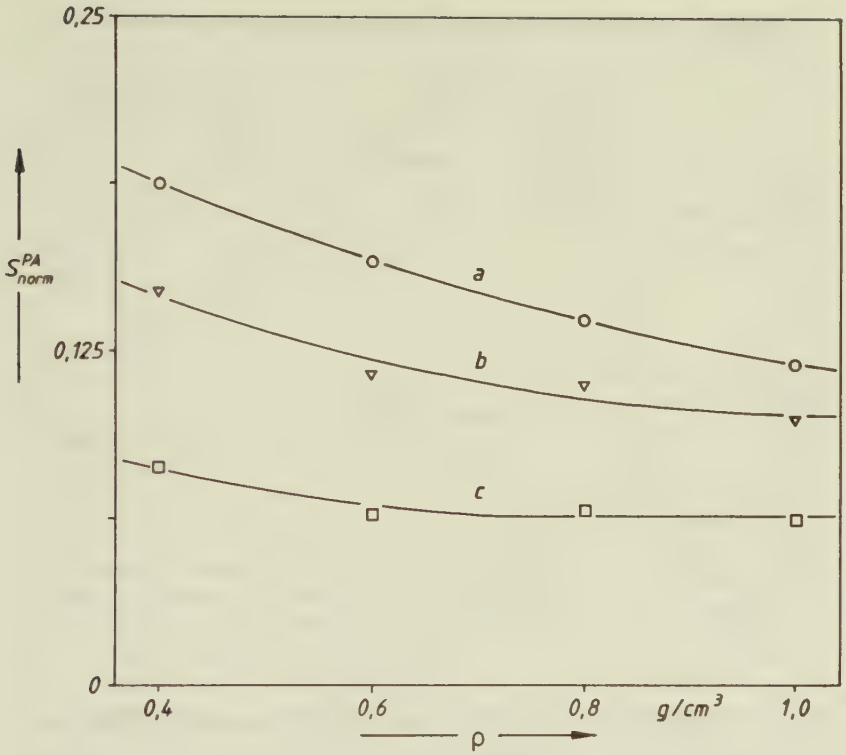

Abb. 4-31 :
PA-Signal im Remissionsbereich (λ = 750 nm) eines Buntpigmentes (Hostapermrot E3B) als Funktion der Packungsdichte ρ bei Modulationsfrequenzen von f=160 Hz (a), f=35 Hz (b) und f=5 Hz (c)

zunehmende Dämpfung des PA-Signalbeitrages aus tieferen Schichten der Probe weniger gravierend als bei einer nur schwach lichtstreuenden Probe (Ruß) auswirkt.

Die gegenlaufige Abhängigkeit der Phasenlage ϕ im Absorptionsmaximum und im Remissionsbereich des Pigmentes stützt die Interpretation der PA-Phasenwinkelspektren in Abschnitt 4.2.1. Während die bei λ = 555 nm mit ρ linear

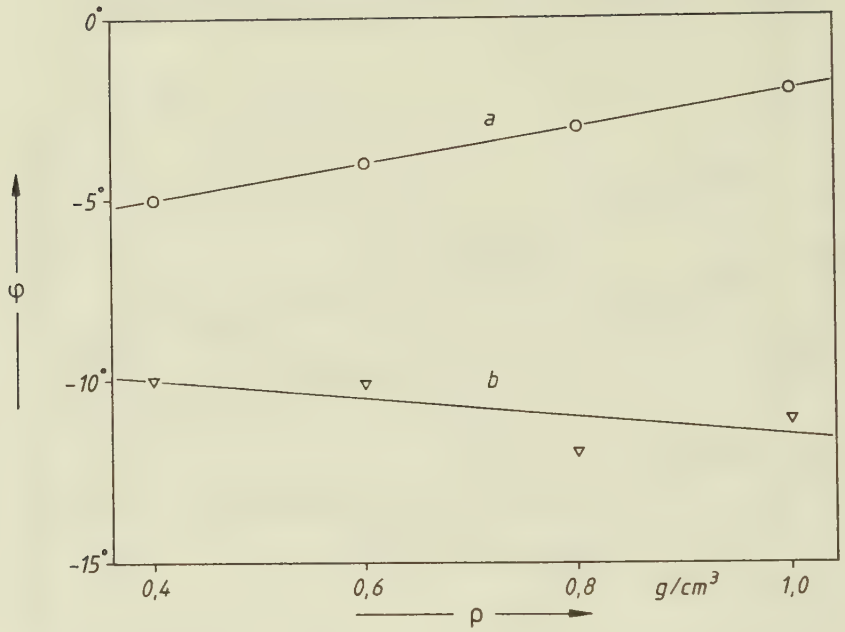

Abb. 4-32 :
Phasenlage ϕ des PA-Signals eines Buntpigmentes (Hostapermrot E3B) als Funktion der Packungsdichte ρ im Absorptionsmaximum bei λ = 555 nm (a) und im Remissionsbereich bei λ = 750 nm (b)
Modulationsfrequenz: f = 5 Hz

voreilende Phase ϕ eine gleichzeitig verringerte optische Eindringtiefe repräsentiert, wirkt sich bei geringer Lichtabsorption (λ = 750 nm) in erster Linie die Unterdrückung des thermoelastischen Beitrages einer nicht durch den Wärmetransport verzögerten Gasexpansion in den Poren des Pulvers in einer zunehmenden Verspätung der Signalamplitude gegenüber dem optischen Anregungsimpuls aus (Abb. 4-32).

Die spektrale Abhängigkeit des Einflusses der Packungsdichte auf das PA-Signal bzw. dessen Phasenlage führt zu einer bei einem locker geschütteten

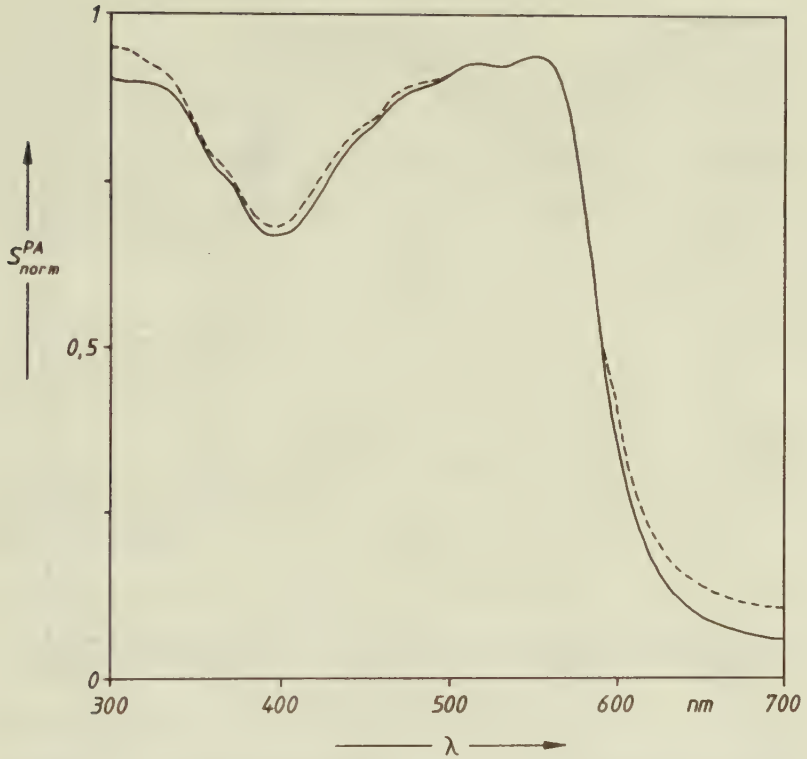

Abb. 4-33 :
PA-Amplitudenspektrum von einem Preßling (ρ = 0,8 g/cm^3) und einem locker geschütteten Pulver (---) eines Buntpigmentes (Hostapermrot E3B) bei einer Modulationsfrequenz von f=1000 Hz

Pulver und einem Preßling unterschiedlichen Struktur des PA-Amplituden- und des PA-Phasenwinkelspektrums. Dabei zeigt sich der Einfluß der Packungsdichte erwartungsgemaß bei dem PA-Phasenwinkelspektrum am stärksten (Abb. 4-33 und Abb. 4-34).

Die ausgeprägte Abhängigkeit des PA-Signals feinteiliger Pulver von der Packungsdichte erfordert insbesondere bei analytischen Anwendungen der PAS

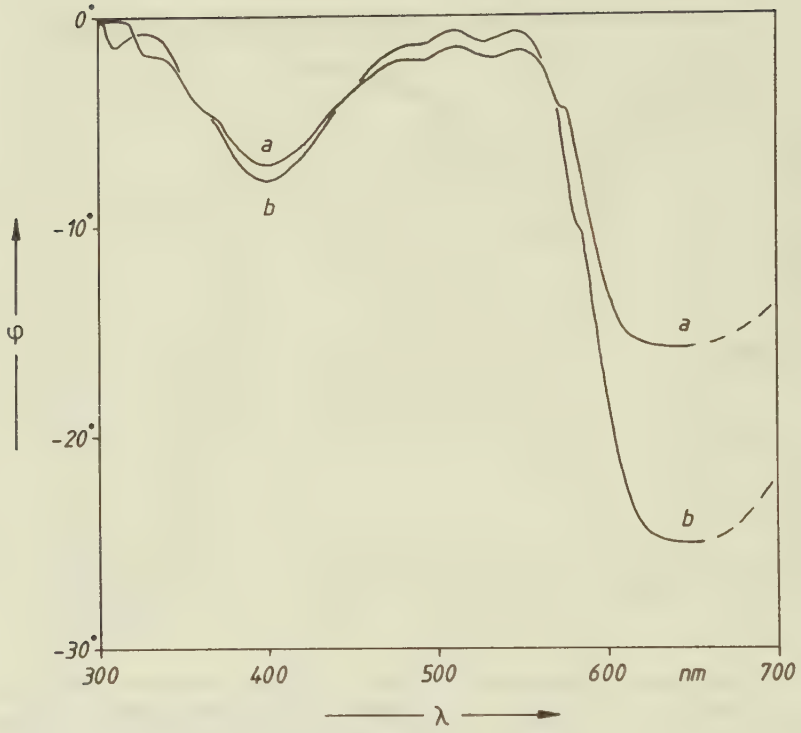

Abb. 4-34 :
PA-Phasenwinkelspektrum von einem locker geschütteten Pulver (a) und einem Preßling (b; ρ = 0,8 g/cm^3) eines Buntpigmentes (Hostapermrot E3B) bei einer Modulationsfrequenz von f=900 Hz

eine reproduzierbare Probenherstellung. Das hier angewandte Preßverfahren (s.Abschnitt 3.4) ermöglicht die Einstellung einer definierten mittleren Packungsdichte, doch limitieren dabei unvermeidlich auftretende Inhomogenitäten die Reproduzierbarkeit eines Meßergebnisses (s. Abschnitt 4.4.1).

Eine mögliche Verbesserung könnte hier die Dispergierung des Pigmentpulvers in einer geringen Menge hochviskoser Flüssigkeit bringen. Doch würden solche Pasten wegen der zusätzlich auftretenden Phasengrenzfläche Bindemittel/

Luft nicht mehr dem einfachen Modell in Abschnitt 4.1 entsprechen.

Statt einer derartigen Modifikation der angewandten Meßmethode werden im folgenden Kapitel 5 pigmentierte, ausgehärtete Lackfilme unter anwendungsbezogenen Gesichtspunkten und weitgehendem Verzicht auf einen quantitativen Hintergrund untersucht.

4.5 Fehlerbetrachtung

Wie aus der vorstehenden Diskussion hervorgeht, wird die Reproduzierbarkeit eines photoakustischen Meßergebnisses an pulverförmigen Proben im wesentlichen durch eine definierte und homogene Packung der Partikel bestimmt. Deshalb soll auch an dieser Stelle und zum Abschluß des Berichtes über Messungen an Pigmentpulvern eine kurze Fehlerbetrachtung angefügt werden.

Die Langzeitabweichung des normierten PA-Signals einer stabilen Probe ist wegen der verwendeten Zweistrahlanordnung kleiner als 0,5%, selbst wenn das Gerät zwischenzeitlich völlig ausgeschaltet und nach erneuter Inbetriebnahme nach der in Abschnitt 3.3 gegebenen Vorschrift rejustiert wurde.

Ein sukzessiver Aus- und Einbau der gleichen Probe verursacht bei einer willkürlichen Orientierung innerhalb der PA-Meßzelle eine Standardabweichung von $\pm$ 1% des Mittelwertes von zehn Meßergebnissen.

Die Angabe der mittleren Probendichte muß wegen der beschränkten Präzision der Volumenmessung (s. Abschnitt 3.3) mit einer Toleranz von 3% angegeben werden.

Die typische Abweichung der PA-Signale S^{PA}_{norm} von zwei aus dem gleichen Pigment und unter gleichen Bedingungen hergestellten Preßlingen kann je nach Korngröße und -form bis zu 10% des gemessenen Mittelwertes betragen.

5 PAS AN PIGMENTIERTEN LACKFILMEN

Zur Bestimmung des Absorptionsspektrums eines im Bindemittel dispergierten Pigmentes stehen konventionelle photometrische Methoden sowie zur Auswertung der Meßergebnisse geeignete Theorien zur Verfügung. So liefert das Remissionsspektrum einer opaken (deckenden) Lackschicht die zur Berechnung von Rezepturen benötigten farbmetrischen Daten. Anhand von Transmissionsmessungen an transparenten Schichten können pigment- und bindemittelspezifische Absorptions- und Streukoeffizienten ermittelt werden.

Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten Experimente ist es, ein für die PAS spezifisches Anwendungsgebiet bei der Untersuchung solcher Proben zu umreißen. Dabei tritt im Vergleich zu dem vorangegangenen Kapitel der theoretische Aspekt des Photoakustischen Effektes an diesen Systemen zwangsläufig in den Hintergrund. Die Grundlage einer quantitativen theoretischen Beschreibung wäre wieder eine eindimensionale Verteilungsfunktion der differentiellen Wärmequellen $d\dot{q}(x)$. Wie bereits in Abschnitt 2.2 näher ausgeführt, sind die Theorien von RYDE /93/ und DUNTLEY /94/ ein der Kubelka-Munk-Theorie analoger Ausgangspunkt für eine mathematisch-analytische Ableitung. Wie diese Autoren jedoch zeigen, sind zu einer Beschreibung der Lichtintensität innerhalb eines Mediums, dessen Streu- und Absorptionszentren einen großen Abstand voneinander haben, bei parallel einfallendem Licht bis zu acht Koeffizienten und eine entsprechende Anzahl linear unabhängiger Differentialgleichungen nötig. Eine geschlossene Lösung dieser Gleichungen für den Intensitätsverlauf des in die Probe eindringenden und des aus der Probe austretetenden Lichtflusses ist in einer den hyperbolischen Kubelka-Formeln /89/ vergleichbaren Weise nicht möglich.

Zunächst wird ein Methodenvergleich zwischen der PAS und den verschiedenen

Transmissions- und Remissionstechniken durchgeführt, der die Meßergebnisse ohne Berücksichtigung einer theoretischen Weiterverarbeitung gegenüberstellt.

Die photoakustischen und photometrischen Experimente wurden mit den in Kapitel 5 beschriebenen Geräten ausgeführt. Dabei mußte wiederum eine Diskrepanz in den spektralen Bandbreiten von $\Delta \lambda = 4$nm für die photometrischen und $\Delta \lambda = 8$ nm für die photoakustischen Meßwerte hingenommen werden, die aber aufgrund der breitbandigen Pigmentspektren die Aussagekraft des Methodenvergleiches nicht beeinträchtigt. Dies konnte durch die Aufnahme einiger PA-Spektren mit einer spektralen Bandbreite von $\Delta \lambda = 4$ nm, aber einer für die beabsichtigten Reihenuntersuchungen unvertretbar langsamen Registriergeschwindigkeit und der dann möglichen großen Signaldämpfung sichergestellt werden.

5.1 PA-, Transmissions- und Remissionsspektren von transparenten Lackfilmen

Zuerst werden die verschiedenen Möglichkeiten einer photometrischen Messung des Absorptionsspektrums eines in der Bindemittelmatrix verteilten Buntpigmentes (Vollton) vorgestellt. Das untersuchte Beispiel ist ein ca. 35 µm dicker Alkyd-Melaminharz-Film, der ca. 8,5% eines β-Chinacridonpigmentes (Hostapermrot E5B) enthält. Der Lack ist auf eine ca. 0,2 mm dicke glasklare Folie aufgezogen.

Die Remissionsspektren der transparenten Schicht wurden mit und ohne remittierenden Untergrund ($BaSO_4$-beschichtete Platte) gegen den in Abschnitt 3.4 beschriebenen Teflon-Weißstandard aufgenommen. Man erhält als Meßwerte R_g und R_o. Außerdem kann zwischen zwei Meßgeometrien gewählt werden, von denen eine die Oberflächenreflexion des Bindemittels (Glanz) eliminiert, während die andere diese mitberücksichtigt (Abb. 5-1 a,b).

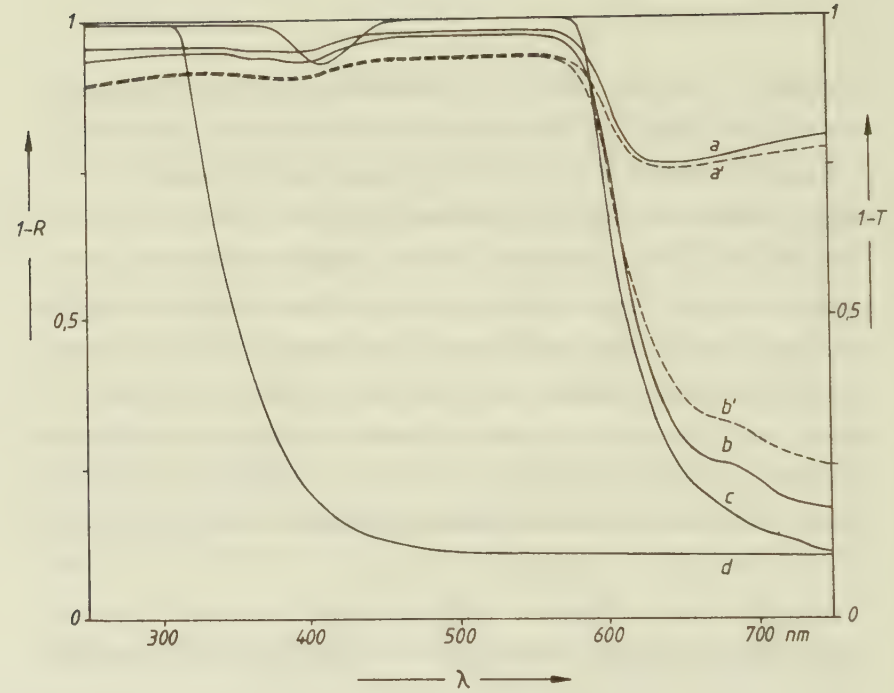

Abb. 5-1 :
Transmissions- und Remissionsspektren eines transparenten Vollton-Lackfilmes (8,5% Hostapermrot E5B)
a: Remissionsspektrum ohne remittierenden Untergrund (R_o) - Meßgeometrie: ${}_oR_d$
a': Messung mit Glanz - Meßgeometrie: ${}_8R_d$
b: Remissionsspektrum mit remittierendem Untergrund (R_g) - Meßgeometrie: ${}_oR_d$
b': Messung mit Glanz - Meßgeometrie: ${}_8R_d$
c: Transmissionsspektrum des pigmentierten Filmes und des farblosen Substrats (gegen das reine Substrat im Referenzstrahlengang gemessen)
d: Transmissionsspektrum des farblosen Substrats

Bessere Ergebnisse liefert eine Transmissionsmessung, bei der eine hinter der Probe angebrachte Photometerkugel (Integrationskugel) die Streulichtverluste reduziert (Messung in streuender Transmission), da ein derartiger Voll-

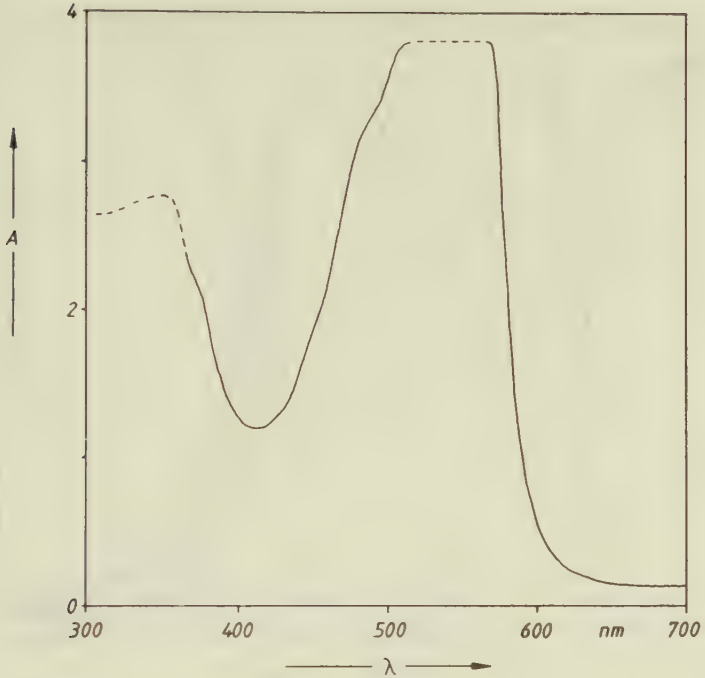

Abb. 5-2 :
Extinktion $A = \lg \frac{1}{T}$ eines streuenden Lackfilmes (8,5% Hostapermrot E5B)

ton ähnlich wie der Purton eines Pigmentpulvers eine für die Remissionsspektroskopie denkbar ungeeignete Probe ist (Abb 5-1 c). Die Auftragung der Extinktion A unter der Annahme einer näherungsweisen Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes läßt ein bereits realistisches Bild des spektralen Absorptionsvermögens des Buntpigmentes erwarten (Abb. 5-2).

Allerdings macht diese etwas willkürliche Entzerrung des Transmissionsspektrums auch deutlich, daß in einem Bereich hoher Absorption eine durch apparative Maßnahmen (z.B. Skalendehnung) oder theoretische Korrekturen nicht mehr behebbare Signalsättigung auftritt.

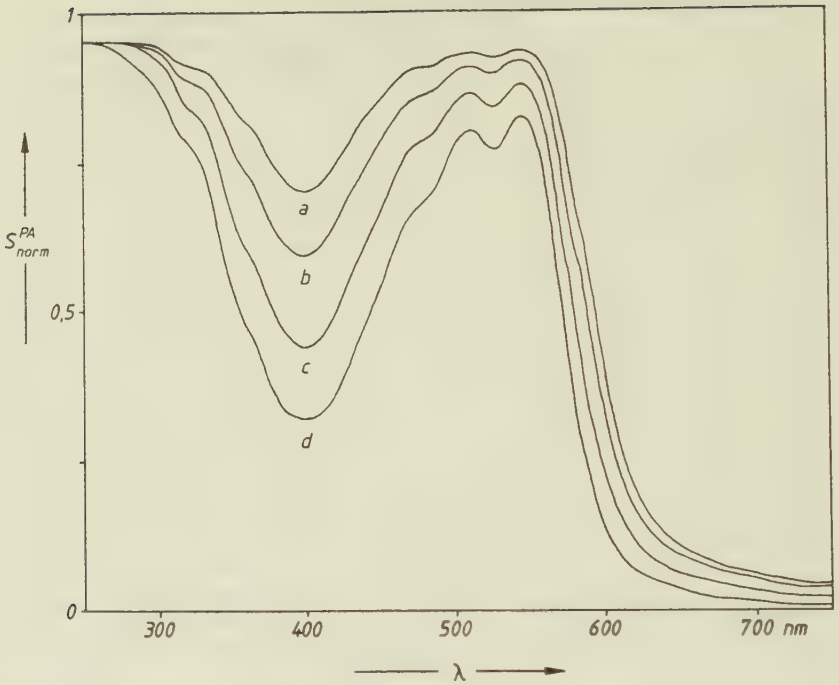

Abb. 5-3 :
PA-Spektrum eines transparenten Vollton-Lackfilmes (8,5% Hostapermrot E5B) bei Modulationsfrequenzen von f=30 Hz (a, μ_S=33 µm), f=90 Hz (b, μ_S=19 µm), f=300 Hz (c, μ_S=10 µm) und f=900 Hz (d, μ_S=6 µm)

Der Vergleich der Transmissions- mit den Remissionsspektren und auch den nachfolgend diskutierten PA-Spektren zeigt darüberhinaus die durch die Bindemittel und Substratabsorption (Abb. 5-1 d) verursachte Verfälschung des Pigmentspektrums. Anders als bei einer PA- und einer Remissionsmessung ist die Eigenabsorption der Matrix und des Trägermaterials über die gesamte geometrische Schichtdicke wirksam. In vielen Fällen bleibt auch die Kompensation dieses Effektes durch eine Relativmessung gegen die im Referenzstrahlengang befindliche Klarlackprobe unbefriedigend (vgl. Abb. 5-10).

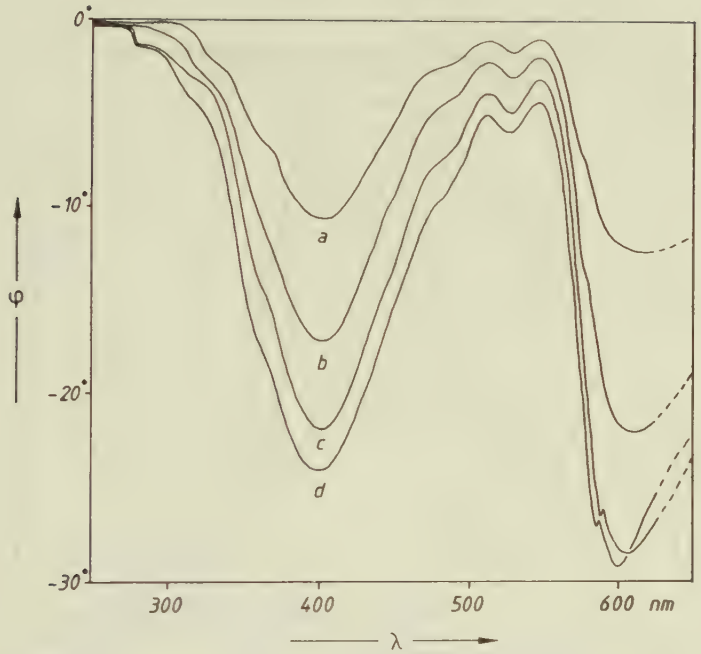

Abb. 5-4 :
PA-Phasenwinkelspektrum eines transparenten Vollton-Lackfilmes (8,5% Hostapermrot E5B) bei Modulationsfrequenzen von f=30 Hz (a), f=90 Hz (b), f=300 Hz (c) und f=900 Hz (d) - μ_s-Werte wie in Abb. 5-3

Den Variationsmöglichkeiten photometrischer Methoden kann die PAS eine variable Modulationsfrequenz als optimierbaren Meßparameter entgegensetzen. Das PA-Spektrum eines Vollton-Filmes gewinnt mit zunehmender Modulationsfrequenz eine detailliertere Struktur und zeigt im Gegensatz zum Transmissions- und Remissionsspektrum keine Signalsättigung mehr (Abb. 5-3). Dies ist auf die sukzessive Verringerung der thermischen Diffusionslänge μ_s der Probe (Gl. 2.5) und damit der von der PAS erfaßten Schichtdicke zurückzuführen.

Das PA-Phasenwinkelspektrum einer derartigen Probe wird in einer analogen Weise von der Modulationsfrequenz beeinflußt und vermag wie das PA-Amplituden-

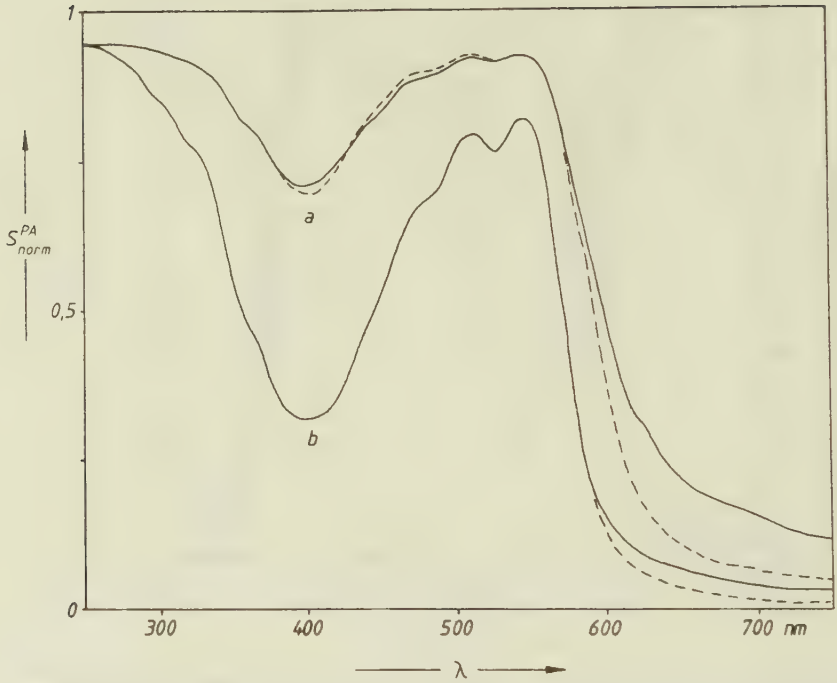

Abb. 5-5 :
PA-Spektren eines auf weißen Karton (——) und auf schwarzen Karton (---) aufgezogenen Vollton-Lackfilmes (8,5% Hostapermrot E5B) bei Modulationsfrequenzen von f=30 Hz (a) und f=900 Hz (b)

spektrum ein Abbild vom Absorptionsspektrum des Pigmentes zu zeichnen (Abb. 5-4). Die PA-Amplituden- und die PA-Phasenwinkelspektren werden im Sinne eines einfacheren Strukturvergleiches bei λ = 300 nm bzw. bei λ = 250 nm aneinander normiert. Auch die lichtstreuenden Lackschichten zeigen ein bereits bei der Untersuchung der Pigmentpulver diskutiertes, von einem f^{-1}-Verhalten abweichendes PA-Signal.

Ein weiterer, potentiell nutzbarer Effekt einer erhöhten Modulationsfre-

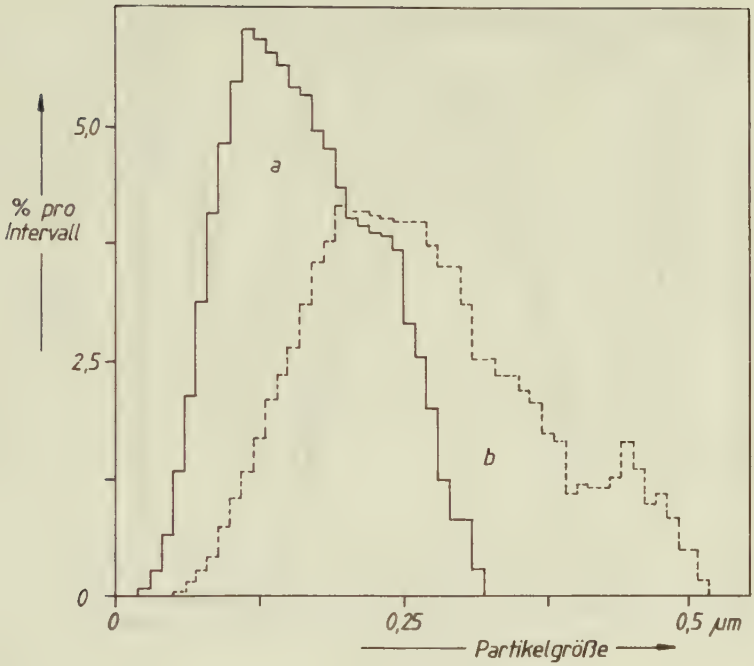

Abb. 5-6 :
Korngrößenhistogramme (Massenverteilung) der in den (in Abb. 5-7 und Abb. 5-8 untersuchten) Lackfilmen eingesetzten Pigmentpulver Hostapermrot E5B (——) und Hostapermrot E3B (---)

quenz besteht darin, daß das PA-Spektrum einer nicht deckenden Lackierung von den optischen Eigenschaften des Untergrundes weitgehend unabhängig wird. Abb. 5-5 zeigt die PA-Spektren eines auf einen schwarz-weißen Testkarton aufgezogenen Lackfilmes, der ebenfalls mit 8,5% Hostapermrot E5B pigmentiert ist. Die Übereinstimmung der PA-Spektren eines weiß unterlegten mit denen eines schwarz unterlegten Ausschnittes ist bei einer Modulationsfrequenz von f = 900 Hz fast perfekt. Lediglich in Bereichen geringer Pigmentabsorption und damit großer optischer Eindringtiefe wird das PA-Signal der Probe durch

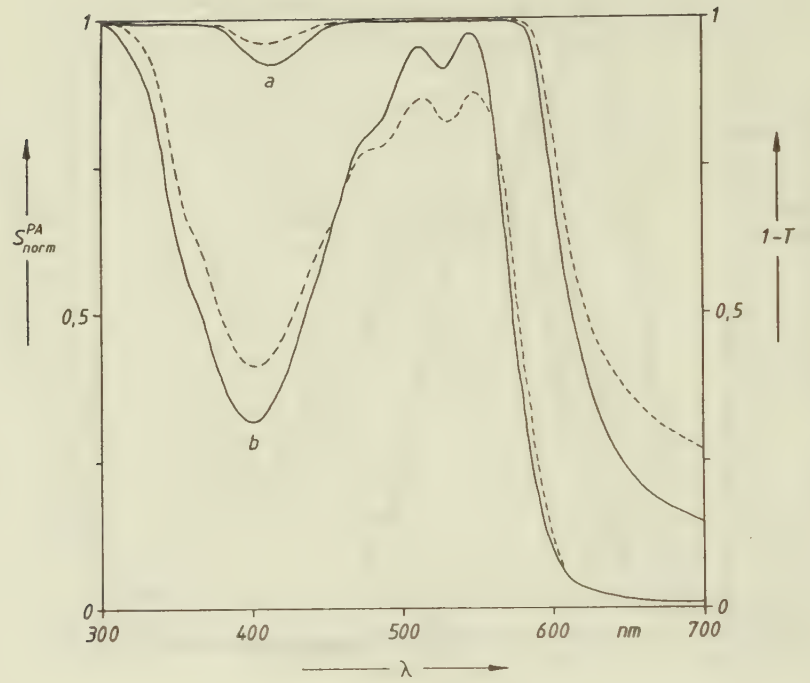

Abb. 5-7 :
Transmissionsspektren (a) und PA-Spektren bei einer Modulationsfrequenz von f=900 Hz (b) von Lackfilmen, die mit unterschiedlichen Korngrößenverteilungen eines chemisch und kristallographisch einheitlichen Pigmentfarbstoffes pigmentiert sind (——: Hostapermrot E5B, ---: Hostapermrot E3B)

das von dem weißen Untergrund reflektierte Licht vergrößert.

Während das Absorptionsspektrum eines transparenten Vollton-Lackfilmes für die koloristische Praxis sicher nur von untergeordnetem Interesse ist, so erlaubt es doch Rückschlüsse auf die Dispergierung eines Pigmentes in der Bindemittelmatrix. Dabei ist zunächst an die im ausgehärteten Lackfilm vorliegende Korngrößenverteilung gedacht, die sich bei feinteiligen organischen Buntpigmenten mit konventionellen Partikelmeßtechniken (z.B. rasterelektronenmikroskopische Bildanalyse) nicht mehr direkt bestimmen läßt.

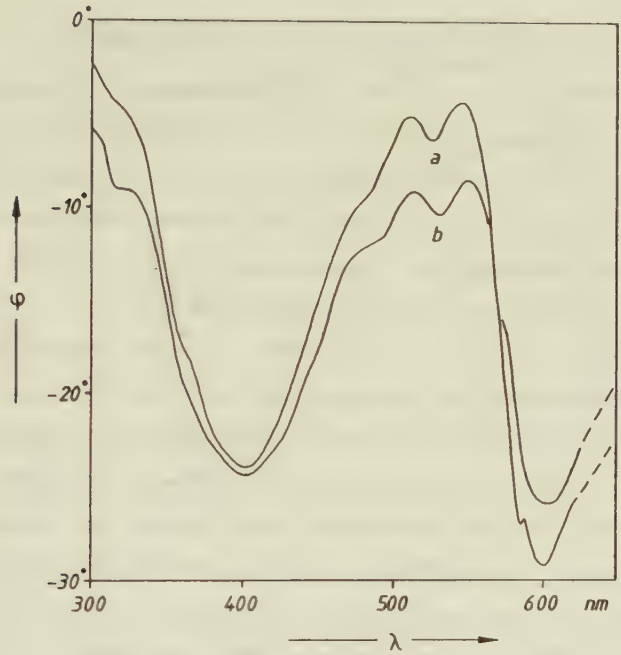

Abb. 5-8 :
PA-Phasenwinkelspektren von Lackfilmen, die mit unterschiedlichen Korngrößen verteilungen eines chemisch und kristallographisch einheitlichen Pigmentfarbstoffes pigmentiert sind (a: Hostapermrot E5B, b: Hostapermrot E3B)
Modulationsfrequenz: f = 900 Hz

Nach der MIEschen Theorie der Lichtabsorption und Lichtstreuung makroskopischer Teilchen ist das Absorptionsspektrum eine Funktion des Teichendurchmessers /85/. So ist innerhalb der bei organischen Buntpigmenten vorherrschenden Größenordnung ($d < 1$ µm) mit wachsendem Partikeldurchmesser eine Verbreiterung und Rotverschiebung der Absorptionsbanden zu erwarten.

Nachdem sich in vorausgegangenen Experimenten die streuende Transmission als aussagekräftigste photometrische Methode und für die PAS eine hohe Modulationsfrequenz als günstig erwiesen hatten, wurden die Transmissions- und

PA-Spektren (f = 900 Hz) von zwei Lackschichten aufgenommen, die unterschiedliche Korngrößenverteilungen eines chemisch und kristallographisch einheitlichen Pigmentes enthalten (8,5% Hostapermrot E5B bzw. 8,5% Hostapermrot E3B, Abb. 5-7). Die nach einer Ultraschalldispergierung in einem leichtflüchtigen Medium rasterelektronenmikroskopisch aufgenommenen Korngrößenhistogramme der eingesetzten Pigmentpulver sind in Abb. 5-6 wiedergegeben*).

In den PA-Spektren sind die nach der Mie-Theorie erwarteten unterschiedlichen Bandenstrukturen deutlicher zu erkennen als in den teilweise gesättigten Transmissionsspektren. Der mit dem gröberen Pigmentpulver hergestellte Lack zeigt als dünner Film die breiteren Absorptionsbanden mit rotverschobenen Maxima. Dies ist ein indirekter Hinweis darauf, daß die oben erwähnte elektronenmikroskopische Korngrößenanalyse in erster Näherung auf den Dispergierungszustand des Pigmentes im Bindemittel übertragen werden kann. Bezeichnenderweise sind die PAS-Absorptionsbanden (von $\lambda = 300$ nm bis $\lambda = 700$ nm) der beiden Lackproben gleichen Pigmentgehaltes in ihrer Fläche identisch.

Auch die PA-Phasenwinkelspektren lassen in analoger Weise zwischen den im Lack vorliegenden Korngrößenverteilungen unterscheiden. Wie bereits Abb. 5-4 zu entnehmen war, zeigen auch die Phasenwinkelspektren dieser dünnen Filme in Spektralbereichen geringer Absorption eine systematische Abweichung von dem aufgrund des PA-Amplitudenspektrums zu erwartenden Verlauf.

Eine Klärung dieses für kleine Schichtdicken bisher nicht berichteten Phänomens soll jedoch einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben (Abb. 5-8).

Um den Einfluß der Pigmentkonzentration auf die Transmissions- und PA-Spektren dünner Lackfilme zu studieren, wurde eine Konzentrationsreihe des Monoazopigmentes Hansarot 3B in einem Alkyd-Melaminharzlack hergestellt*).

---

* Wir danken Herrn Dr. W. Deucker von der Hoechst AG für diese Information sowie für die Herstellung der in diesem Abschnitt untersuchten Lackproben

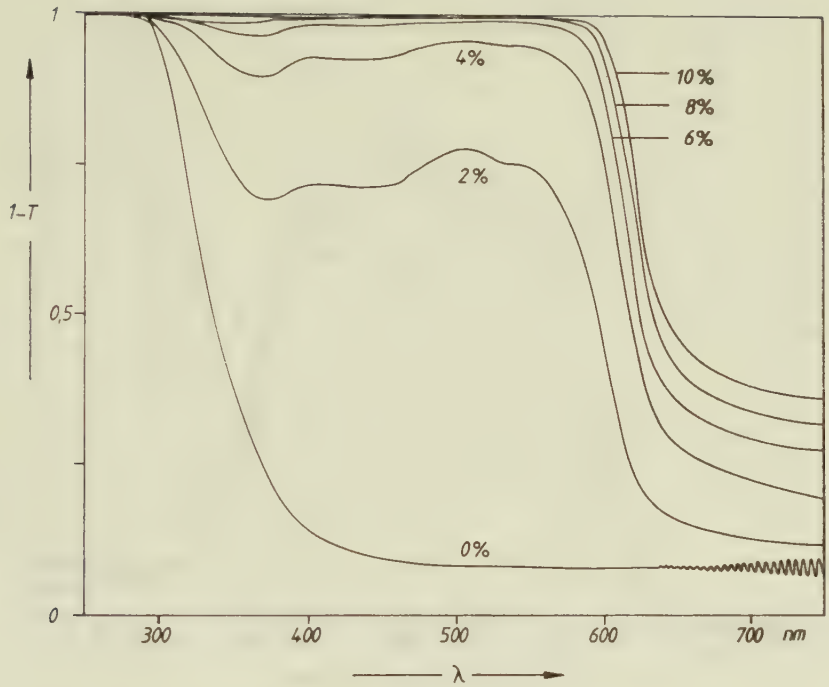

Abb. 5-9 :
Transmissionsspektren von freitragenden Vollton-Lackfilmen in Abhängigkeit vom Buntpigmentgehalt (Hansarot 3B)

Die ca. 50 µm dicken, ausgehärteten Lackschichten enthalten 0%, 2%, 4%, 6%, 8% und 10% Pigment und lassen sich als freitragende Filme von der Trägerfolie unbeschädigt abziehen. Für PAS-Messungen wurden diese Filme auf die Quarzscheibe des in Abschnitt 3.3 beschriebenen Probenhalters aufgebracht, wobei die Bildung von Luftblasen zwischen dem Film und dem Probenträger verhindert werden muß. Eine besondere Vorbehandlung der so hergestellten Proben (Trocknung o.ä.) erfolgte nicht.

In den Transmissionsspektren dieser Lackfilme sind die Absorptionsmaxima des Pigmentes nur bei den beiden niedrigsten Konzentrationen zu erkennen

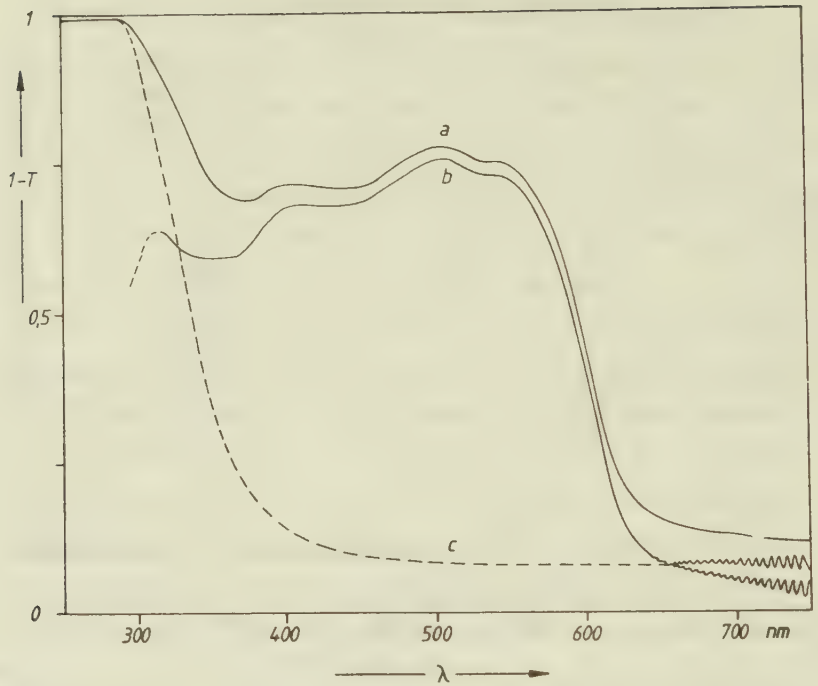

Abb. 5-10 :
Transmissionsspektrum eines mit 2% Hansarot 3B pigmentierten Lackfilmes ohne (a) und mit (b) Kompensation der Bindemittelabsorption sowie das Transmissionsspektrum des entspechenden Klarlackfilmes gleicher nomineller Dicke (c)

(Abb. 5-9). Dabei wird das Pigmentspektrum bereits unterhalb von λ = 400 nm durch die Eigenabsorption des Bindemittels verzerrt. Diese läßt sich im Gegensatz zur Lösungsmittelabsorption bei Transmissionsmessungen an verdünnten Lösungen nur noch unvollkommen kompensieren, da nicht nur die in den dünnen Klarlackfilmen auftretenden Interferenzen als Artefakte auf das Probenspektrum übertragen werden, sondern vor allem, weil die bei den geringen Schichtdicken unvermeidlichen lokalen Differenzen zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen führen. Unterhalb von λ = 320 nm kann selbst das Transmissions-

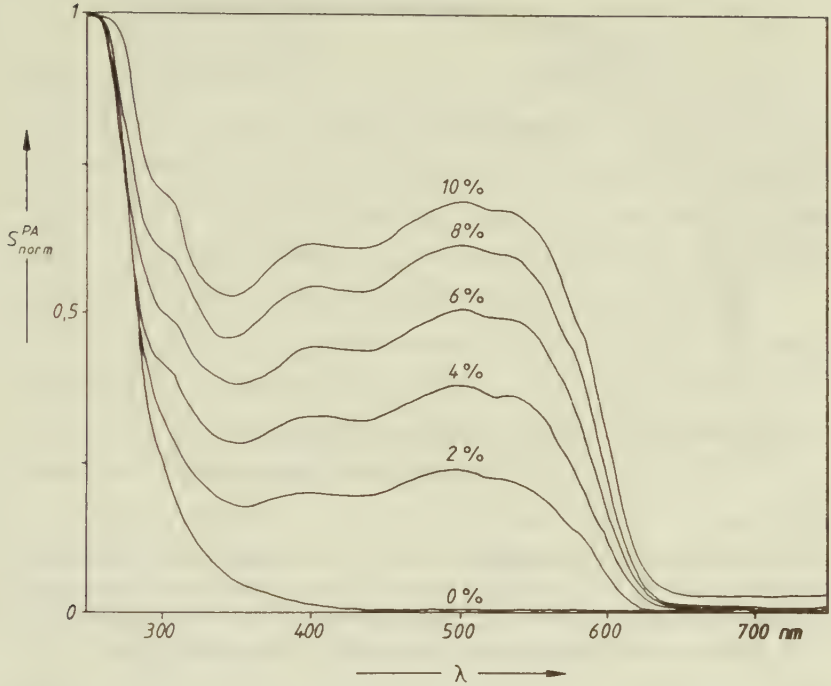

Abb. 5-11 :
PA-Spektren von Vollton-Lackfilmen in Abhängigkeit vom Buntpigmentgehalt (Hansarot 3B) bei einer Modulationsfrequenz von f=900 Hz

spektrum des am schwächsten pigmentierten Filmes nichts mehr über das Absorptionsspektrum des dispergierten Pigmentes aussagen (Abb. 5-10).

In den PA-Spektren (f = 900 Hz) der gleichen Probenreihe ist dagegen das charakteristische Pigmentspektrum auch bei dem höchsten Pigmentgehalt erkennbar und von Sättigungseffekten frei (Abb. 5-11). Die Bindemittelabsorption dominiert erst unterhalb von λ = 300 nm und führt bei etwa λ = 275 nm zu einer photoakustischen Signalsättigung, die in Abschnitt 5.3 als Referenz bei der Untersuchung inhomogen pigmentierter Systeme herangezogen wird.

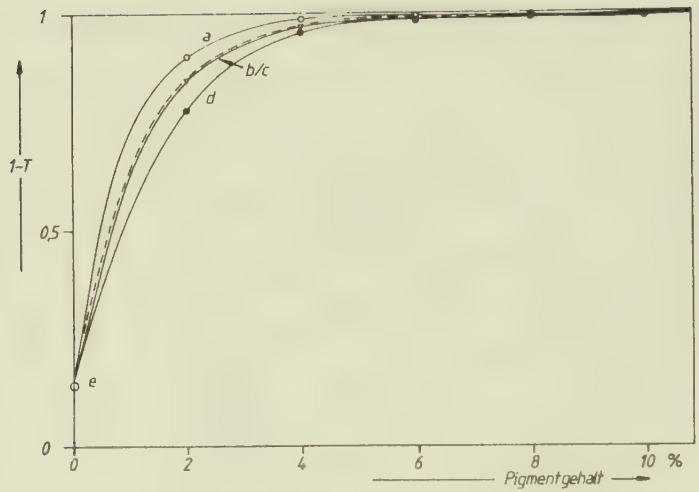

Abb. 5-12 :
Korrelation zwischen dem Pigmentgehalt eines Lackfilmes und dem photometrischen Meßwert (1-T) für vier Korngrößenverteilungen eines organischen Buntpigmentes: Hansascharlach RNC (a), Hansascharlach RB (b,---), Hansarot B (c) und Hansarot 3B (d) sowie der entsprechende Wert für den Klarlack (e)

5.2 Konzentrationsabhängige Messungen an transparenten Vollton-Lackfilmen

Mehr noch als die bisher diskutierte, in der Struktur eines PA-Spektrums enthaltene Information läßt sich die nach Abb. 5-11 zu erwartende quantitative Differenzierbarkeit zwischen hohen Pigmentkonzentrationen für analytische Zwecke nutzen. Um dies zu demonstrieren, wurde in einer Reihe von Experimenten die Korrelation zwischen dem PA-Signal S^{PA}_{norm} und der Pigmentkonzentration in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz untersucht. Dazu standen neben den mit Hansarot 3B pigmentierten Proben drei weitere Konzentrationsreihen zur Verfügung, die je eine andere Korngrößenverteilung eines mit Hansarot 3B chemisch und kristallogaphisch weitgehend identischen Pigmentes enthalten (Hansarot B, Hansascharlach RB und Hansascharlach RNC). Die durch-

schnittliche Korngröße nimmt von Hansarot 3B zu Hansascharlach RNC zu.

Den photoakustischen Experimenten werden zunächst wieder photometrisch ermittelte Meßergebnisse vorangestellt. Abb. 5-12 zeigt, daß eine Transmissionsmessung nur bis zu einer maximalen Konzentration von 4% mit dem Pigmentgehalt korrelierbar ist. Dabei ist eine Messung der streuenden Transmission die einzige, auf dieses Problem anwendbare photometrische Methode.

Bei der Erstellung derartiger Eichkurven mit Hilfe der PAS wird wieder der Einfluß der Modulationsfrequenz im Sinne eines optimierbaren Meßparameters untersucht. Darüberhinaus bietet sich auch hier die apparativ weniger aufwendige Alternative einer PA-Phasenwinkelmessung an.

Die Standardabweichung vom Mittelwert aus zehn Messungen beträgt $\pm$ 0,5%. Dabei wurden fünf Proben aus der gleichen Lackschicht je zweimal gemessen. Die in Abb. 5-13 bis Abb 5-15 dargestellten Eichkurven zeigen, daß mit wachsender Modulationsfrequenz die Differenzierbarkeit sowohl innerhalb einer Konzentrationsreihe als auch zwischen den verschiedenen Pigmenten verbessert wird.

Bei der für die Phasenlage ϕ des PA-Signals aufgestellten Korrelation bezieht sich der Phasenwinkel auf den der Referenz-Rußprobe. Dieser wird willkürlich gleich Null gesetzt. Die Phasenmessung liefert nur bei Modulationsfrequenzen unter f = 100 Hz analytisch brauchbare Eichkorrelationen. Bei höheren Modulationsfrequenzen wird die Reproduzierbarkeit eines Meßergebnisses durch einen wiederholten Probenwechsel gravierend verschlechtert (Abb.5-16).

Die empirischen Kurven lassen sich wegen ihrer geringen und gleichförmigen Krümmung durch quadratische Polynome der Form

$$S^{PA}_{norm} = ac^2 + bc + d$$

befriedigend approximieren. Dabei ist c die Pigmentkonzentration, a, b und d

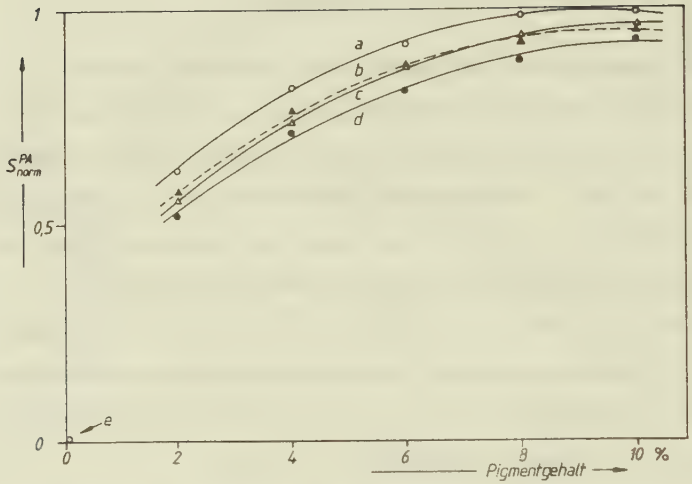

Abb. 5-13

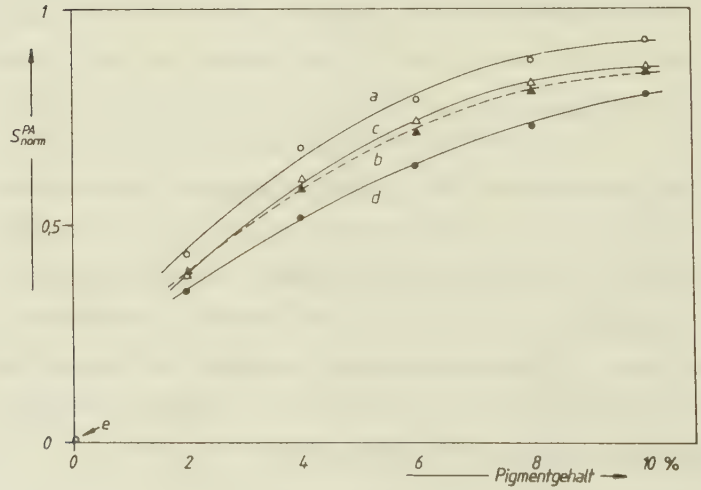

Abb. 5-14

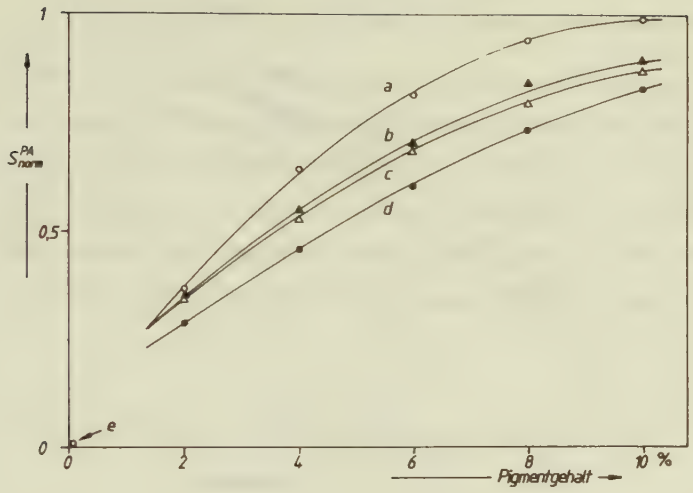

Abb. 5-15

Abb. 5-13 :
Korrelation zwischen dem Pigmentgehalt eines Lackfilmes und dem PA-Signal bei einer Modulationsfrequenz von f=90 Hz für Hansascharlach RNC (a), Hansascharlach RB (b,---), Hansarot B (c) und Hansarot 3B (d) sowie das entsprechnede PA-Signal des Klarlackes (e)

Abb. 5-14 :
Korrelation zwischen dem Pigmentgehalt eines Lackfilmes und dem PA-Signal bei einer Modulationsfrequenz von f=300 Hz
a bis e wie in Abb. 5-13

Abb. 5-15 :
Korrelation zwischen dem Pigmentgehalt eines Lackfilmes und dem PA-Signal bei einer Modulationsfrequenz von f=900 Hz
a bis e wie in Abb 5-13

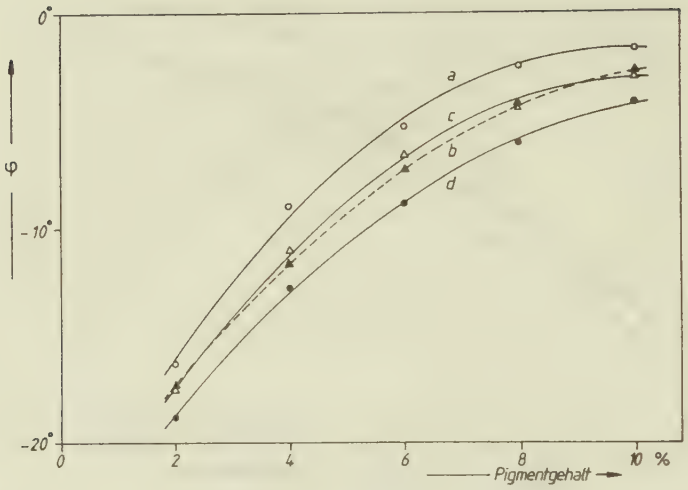

Abb. 5-16 :
Korrelation zwischen dem Pigmentgehalt eines Lackfilmes und der Phasenlage ϕ des PA-Signals bei einer Modulationsfrequenz vo f=90 Hz für Hansascharlach RNC (a), Hansascharlach RB (b,---), Hansarot B (c) und Hansarot 3B (d)

sind die durch Regression ermittelten Koeffizienten. Die Anpassung läßt sich anhand der in Tab. 5-1 angegebenen Quadrate der Korrelationskoeffizienten r^2 beurteilen.

Tab. 5-1 : r^2-Werte für die Approximation der Eichkurven in Abb. 5-13 bis Abb. 5-16 durch quadratische Polynome

	90 Hz	300 Hz	900 Hz	90 Hz(ϕ)
Hansascharlach RNC	0,9979	0,9932	0,9991	0,9966
Hansascharlach RB	0,9966	0,9984	0,9978	0,9997
Hansarot B	0,9995	0,9993	0,9994	0,9988
Hansarot 3B	0,9948	0,9989	0,9999	0,9977

Diese Untersuchungen zeigen, daß in die funktionale Beziehung zwischen dem Pigmentgehalt eines Lackfilmes und dessen PA-Signal das unterschiedliche Streu- und Absorptionsvermögen verschiedener Korngrößenverteilungen, aber auch die Modulationsfrequenz als Parameter eingehen, so daß wie bei anderen kalibrierenden Meßverfahren für jeden Probentyp und bei jeder Veränderung der Meßbedingungen eine spezielle Eichung der Methode erfolgen muß.

5.2.1 Pigmentierungsgradienten in Vollton-Lackfilmen

Bei den zuvor beschriebenen Experimenten wurde vorausgesetzt, daß das Pigment homogen über die Schichtdicke eines Lackfilmes verteilt vorliegt. Jedoch sind gerade die durch Pigmentierungsgradienten verursachten Abweichungen von einem vorgegebenen Farbton ein aktuelles Problem der Lack-und Pigmenttechnologie. Aufgrund ihrer durch die Wahl einer geeigneten Modulationsfrequenz (und damit einer geeigneten thermischen Eindringtiefe μ_s) zu beeinflussenden Oberflächenspezifität ist die PAS in der Lage, derartige Inhomogenitäten in der Pigmentierung zu detektieren und im Falle der Vollton-Lackschichten auch quantitativ zu beschreiben. Dies soll mit den im folgenden vorgestellten Experimenten demonstriert werden.

Im Unterschied zu dem in Abschnitt 5.2 beschriebenen Verfahren wird zur Bestimmung eines Pigmnetierungsgradienten sowohl das PA-Signal an der ursprünglichen Ober- als auch der ursprünglichen Unterseite eines freitragenden Lackfilmes gemessen. Unter Nutzung eines bei einer Modulationsfrequenz von f = 1450 Hz optimalen Signal/Rausch-Verhältnisses der Apparatur beträgt die thermische Eindringtiefe μ_s = 5 µm. Die Standardabweichung von einem aus zehn Meßergebnissen gebildeten Mittelwert ist $\pm$ 0,5%.

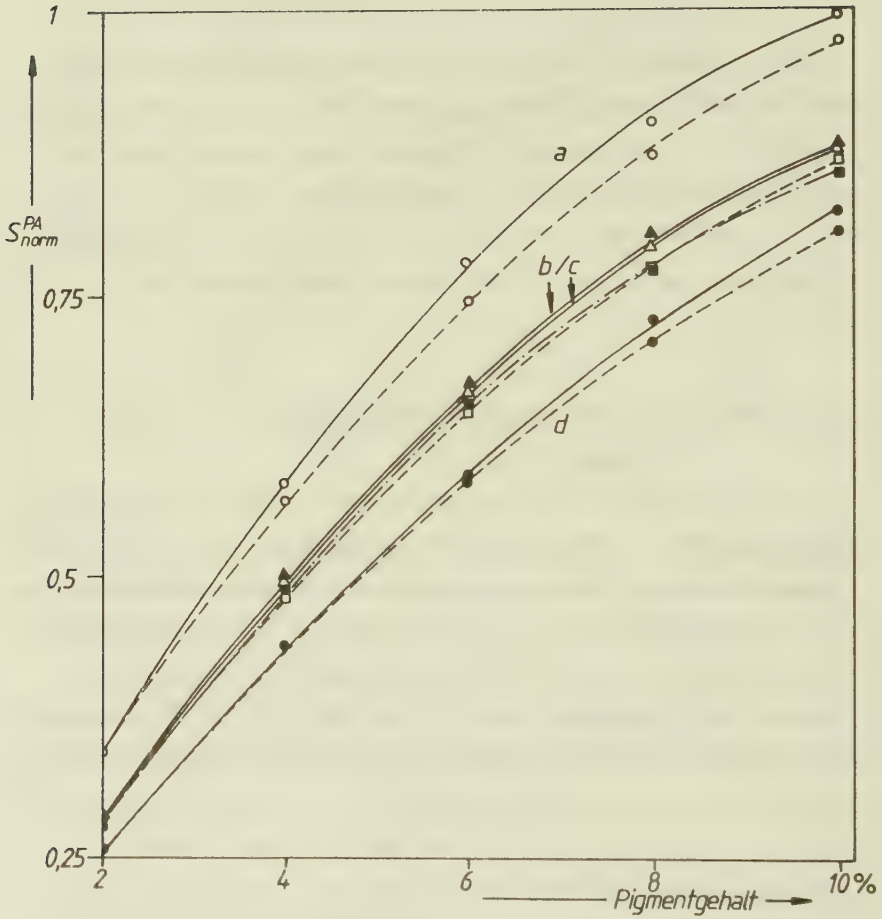

Abb. 5-17 :
Korrelation zwischen dem mittleren Pigmentgehalt (Konzentrationseichwert) und den PA-Signalen bei einer Modulationsfrequenz von f=1450 Hz an den Oberseiten (---) und den Unterseiten (——) freitragender Vollton-Lackfilme, die mit Hansascharlach RNC (a), Hansascharlach RB (b), Hansarot B (c, -·-·-: Oberseite) und Hansarot 3B (d) pigmentiert sind

Auf diese Weise erhält man für jedes der eingesetzten Pigmente zwei seitenspezifische Eichkurven, die umso mehr auseinanderklaffen, je ungleichmässiger das Pigment über die Schichtdicke des Lackfilmes verteilt ist (Abb. 5-17). Jede dieser Bezugskurven läßt sich wieder mit ausreichender Genauigkeit durch quadratische Polynome beschreiben (Tab. 5-2).

Tab. 5-2 : r^2-Werte für die Approximation der Eichkurven in Abb. 5-17 durch quadratische Polynome

	Oberseite	Unterseite
Hansascharlach RNC	0,9998	0,9998
Hansascharlach RB	0,9998	0,9997
Hansarot B	0,9993	0,9995
Hansarot 3B	0,9996	0,9992

Es gilt nun, für jede Eichkonzentration die zu den PA-Signalen an der Ober- und an der Unterseite eines Lackfilmes gehörenden lokalen Pigmentgehalte zu finden. Dazu wird innerhalb der erwarteten kleinen Differenzen zwischen den Grenzflächen sowohl ein konstanter Konzentrationsgradient als auch eine lineare Beziehung zwischen dem Pigmentgehalt und dem PA-Signal S^{PA}_{norm} angenommen.

Durch Einsetzen der Eichkonzentrationen in je ein Paar der seitenspezifischen Regressionspolynome und anschließende Mittelwertbildung lassen sich die Eichkurven für eine hypothetische Gleichverteilung des Pigments berechnen. Die aktuellen Pigmentkonzentrationen in Grenzflächennähe ergeben sich dann als reelle Lösungen von quadratischen Gleichungen , die man durch Gleichsetzen der für eine homogene Pigmentverteilung berechneten Funktionen mit den gemessenen PA-Signalen S^{PA}_{norm} erhält.

Dieses Verfahren soll an einem konkreten Beispiel vorgeführt werden. Dabei sind die grenzflächennahen Pigmentkonzentrationen eines mit durchschnittlich 6% Hansascharlach RNC pigmentierten Lackfilmes zu bestimmen.

Die Meßwerte S^{PA}_{norm} an den (ursprünglichen) Ober- und Unterseiten der Lackfilme sind:

	2%	4%	6%	8%	10%
Oberseite :	0,34	0,57	0,75	0,88	0,98
Unterseite:	0,34	0,58	0,78	0,91	1,00

Die entsprechenden Regressionspolynome lauten:

Oberseite : $S^{PA}_{norm} = -0{,}006\ c^2 + 0{,}146\ c + 0{,}072$

Unterseite: $S^{PA}_{norm} = -0{,}006\ c^2 + 0{,}162\ c + 0{,}042$

Durch Einsetzen der Eichkonzentrationswerte in diese Gleichungen und anschließende Mittelwertbildung lassen sich die für eine hypothetische Gleichverteilung des Pigmentes zu erwartenden PA-Signale und die zugehörigen Korrelationskurven berechnen:

Eichkonzentration:	2%	4%	6%	8%	10%
gemitteltes S^{PA}_{norm}:	0,340	0,574	0,758	0,895	0,984

Regressionspolynom: $S^{PA}_{norm} = -0{,}006\ c^2 + 0{,}153\ c + 0{,}059$

Setzt man die an der Ober- und der Unterseite (eines durchschnittlich 6% Pigment enthaltenden Filmes) gemessenen PA-Signale S^{PA}_{norm} in diese Funktion ein, so erhält man quadratische Gleichungen, deren reelle Lösungen die aktuellen Pigmentkonzentrationen in Grenzflächennähe angeben:

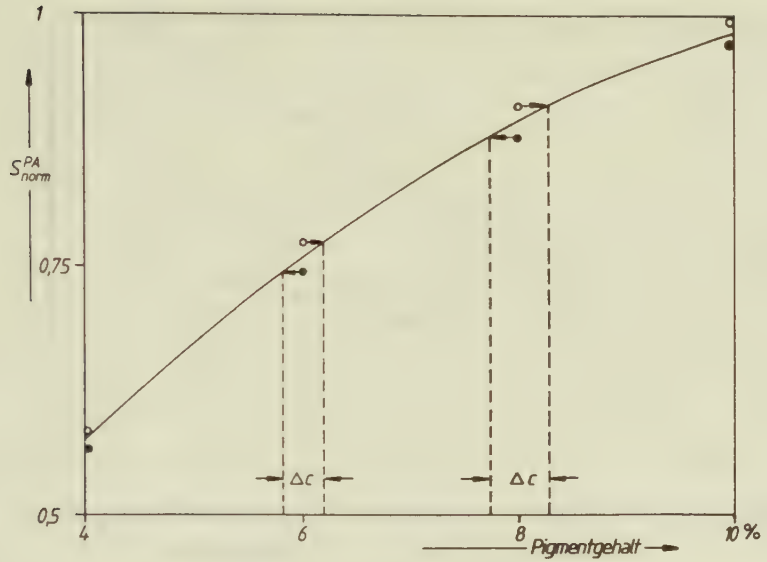

Abb. 5-18 :
Graphische Darstellung der Auswertung der Eichkurven in Abb. 5-17
ausgefüllte Kreise: PA-Signal an der Oberseite
offene Kreise: PA-Signal an der Unterseite

$$-0{,}006\ c^2 + 0{,}153\ c - 0{,}69 = 0$$

$$\Rightarrow c_{oben} = 5{,}85\%$$

$$-0{,}006\ c^2 + 0{,}153\ c - 0{,}72 = 0$$

$$\Rightarrow c_{unten} = 6{,}22\%$$

Damit ergibt sich eine absolute Konzentrationsdifferenz zwischen den beiden Grenzflächen von $\Delta c \approx 0{,}4\%$.

In Abb. 5-18 wird diese numerische Auswertung durch eine graphische Analogie veranschaulicht. Die an der Oberseite und der Unterseite eines Lackfilmes gemessenen PA-Signale werden auf die für eine hypothetische Gleichverteilung des Pigmentes berechnete Eichkurve projiziert. Das Lot von den so

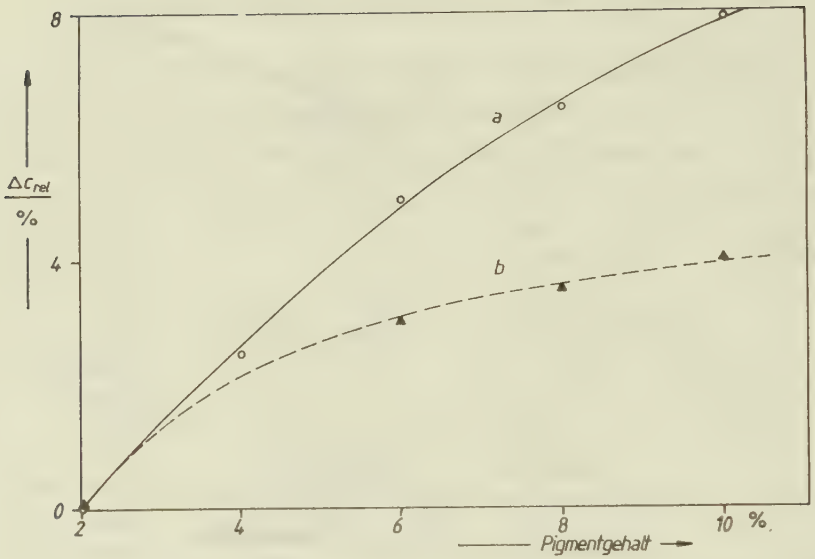

Abb. 5-19 :
Relative Konzentrationsdifferenz Δc_{rel} zwischen Ober- und Unterseite von Vollton-Lackfilmen unterschiedlicher Gesamtpigmentkonzentration an Hansascharlach RNC (a) und Hansascharlach RB (b)

gewonnenen Schnittpunkten auf die Abszisse zeigt die aktuellen Oberflächenkonzentrationen des Pigmentes und damit die absolute Konzentrationsdifferenz zwischen der an Pigment verarmten Filmoberseite und der entsprechend angereicherten Filmunterseite an.

Um Konzentrationsgradienten abzuschätzen, müssen diese absoluten Konzentrationsdifferenzen auf die mittleren Pigmentgehalte (Eichkonzentrationen) bezogen werden. Die an den zwanzig untersuchten Lackproben gefundenen Ergebnisse sind in Tab. 5-3 zusammengestellt.

Alle vier Pigmente zeigen in dem verwendeten Bindemittel eine mit der Gesamtkonzentration zunehmende Neigung zur Sedimentation. Die graphische Darstellung der relativen Konzentrationsdifferenzen Δc_{rel} als Funktion des mitt-

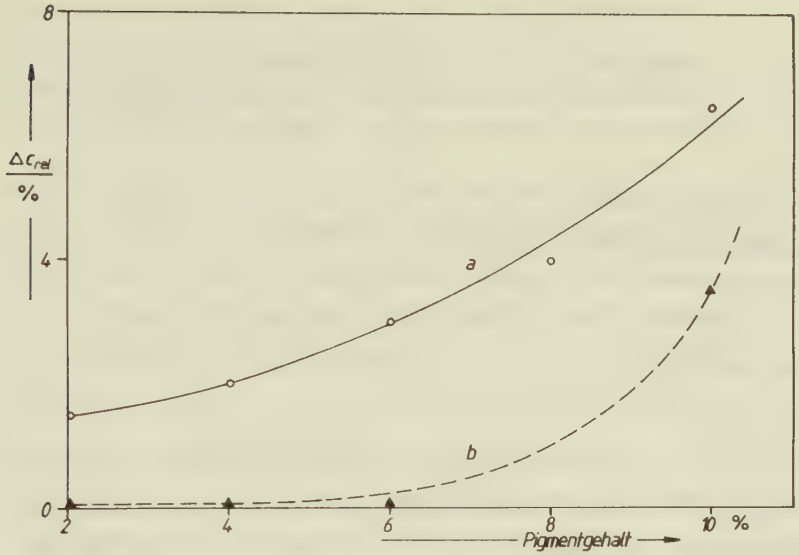

Abb. 5-20 :
Relative Konzentrationsdifferenz Δc_{rel} zwischen Ober- und Unterseite von Vollton-Lackfilmen unterschiedlicher Gesamtpigmentkonzentration an Hansarot B (a) und Hansarot 3B (b)

leren Pigmentgehaltes zeigt, daß sich die unterschiedlichen Korngrößenverteilungen dabei ganz spezifisch verhalten.

Während für das Pigment Hansascharlach RNC der (vertikale) Konzentrationsgradient nahezu linear von der Gesamtkonzentration abhängt, erreicht er für Hansascharlach RB schon bei 5% mittlerem Pigmentanteil einen Sättigungswert (Abb. 5-19).

Ganz anders verhalten sich die Hansarot Typen. Hansarot B neigt als einziges Pigment bereits bei der niedrigsten Konzentration von 2% zum Absetzen. Dagegen sind die mit Hansarot 3B pigmentierten Filme bis zu einem Pigmentgehalt von 6% als homogen zu bezeichnen. Beim Überschreiten dieser Grenze setzt jedoch eine deutliche Pigmentsedimentation ein (Abb. 5-20).

Tab. 5-3 : Relative Konzentrationsdifferenzen Δc_{rel} zwischen Ober- und Unterseite von Vollton-Lackfilmen unterschiedlicher Gesamtpigmentkonzentration

Pigmentgehalt	2%	4%	6%	8%	10%
Hansascharlach RNC	0,0%	3,0%	5,0%	6,5%	8,0%
Hansascharlach RB	0,0%	3,0%	4,0%	3,5%	4,0%
Hansarot B	3,0%	2,0%	3,0%	4,0%	7,0%
Hansarot 3B	0,0%	0,0%	0,0%	3,5%	3,5%

Wenn auch für eine gesicherte Interpretation dieser Ergebnisse zusätzliche grenzflächenchemische und rheologische Untersuchungen sowie eine detaillierte Korngrößenanalyse nötig sind, so deutet doch das Verhalten der feinteiligen Hansarot-Pigmente auf einen von dem Gesamtpigmentgehalt abhängigen Dispergierungszustand hin. Bei großen Teilchendichten könnten sich Aggregate oder Flokkulate bilden, die ihrer Größe entsprechend schneller absinken.

Zum Abschluß dieser Versuchsreihe wurde die Pigmentverteilung in den als Modellproben für einen Methodenvergleich (Abschnitt 5.1) gewählten, mit dem β - Chinacridonpigment Hostapermrot E5B pigmentierten Lackfilmen (Konzentration: 8,5%) nach dem zuvor beschriebenen Verfahren untersucht. Es zeigte sich, daß diese Filme innerhalb der Fehlergrenze der Messungen als homogen pigmentiert anzusehen sind. Damit kann der Einfluß einer ungleichmäßigen Pigmentverteilung auf die Ergebnisse dieses Methodenvergleichs ausgeschlossen werden. Lediglich das in einer Vergleichsprobe enthaltene Pigment Hostapermrot E3B zeigt eine eindeutig nachweisbare Tendenz zur Sedimentation, die vermutlich auf das gröbere Korn des eingesetzten Pigmentpulvers zurückzuführen ist.

5.3 Untersuchung des rub-out-Effektes an Weiß-Bunt-Abmischungen mit Hilfe der PAS

In der Praxis enthalten farbige Lacke neben der organischen oder/und anorganischen Buntpigmentkomponente einen meist überwiegenden Weißpigmentanteil. Wegen ihres hohen Streuvermögens und der dadurch bedingten guten Deckkraft werden dabei vorzugsweise Titandioxid-Pigmente eingesetzt. Die Farbtiefe und der Farbton (d.h. der Farbort) einer solchen Weiß-Bunt-Abmischung hängt empfindlich vom Dispergierungszustand der Einzelkomponenten und ihrer homogenen Verteilung innerhalb des Lackfilms ab.

Da Dispersionen thermodynamisch instabile Systeme sind, ändert sich der Zustand eines Lackes im Verlauf von Herstellung, Lagerung, Transport und Verarbeitung ständig. Die letztlich in einer ausgehärteten Lackschicht vorliegende Verteilung der Pigmente stellt sich erst bei der Filmbildung ein. Wird dieser Vorgang durch (unbeabsichtigte) mechanische Einwirkung gestört, können gegenüber der ungestörten Umgebung Farbabweichungen beobachtet werden, die sich oft als verringerte Farbtiefe bemerkbar machen. Die hierfür gebräuchliche Bezeichnung "rub-out-Effekt" verrät, daß als Ursache dieses Phänomens intuitiv eine verringerte Farbstärke des Buntpigments angenommen wird. Allerdings kann auch der umgekehrte Effekt einer Farbvertiefung auftreten (inverser rub-out-Effekt).

Die beiden folgenden Abschnitte 5.3.1 und 5.3.2 zeigen anhand einer Reihe von Beispielen, daß die PAS aufgrund ihres in den vorausgegangenen Experimenten erarbeiteten spezifischen Potentials (Überwindung der photometrischen Signalsättigung, erhöhte Oberflächenspezifität) einen Beitrag zur Erforschung derartig praxisrelevanter Phänomene leisten kann.

5.3.1 Weißpigmentsedimentation als Ursache eines rub-out-Effektes *)

Die in diesem Abschnitt mit Hilfe der PAS untersuchten lacktechnischen Probleme entstanden bei der Verwendung eines Bindemittelsystems, das nach der Applikation noch relativ lange flüssig bleibt. Werden auf den oberflächlich getrockneten Lackfilm durch unbeabsichtigtes Reiben oder Stoßen Scherkräft ausgeübt, so zeigt sich ein ausgeprägter rub-out-Effekt.

Die von einem geeigneten Substrat (Folie) ohne Beschädigung abgelösten Filmproben wurden in der in Abschnitt 5.2.1 beschriebenen Weise an den ursprünglichen Ober- und Unterseiten untersucht. Da die spröden Lackblättchen nicht auf der Quarzscheibe des Probenhalters hafteten, mußte die jeweils der Lichtquelle abgewandte Seite durch Aufkleben einer transparenten Folie photoakustisch inaktiviert werden. Nur auf diese Weise waren reproduzierbare Meßergebnisse zu erzielen (Standardabweichung des Mittelwertes von je fünf Messungen an zwei Proben: $\pm$ 1%). Als spektrale Bandbreite wurde $\Delta\lambda = 8$ nm und als Modulationsfrequenz f = 1450 Hz für PA-Amplitudenspektren und f = 900 Hz für PA-Phasenwinkelspektren gewählt.

Bereits die in Abb. 5-21 gezeigten PA-Spektren von der Ober- und Unterseite der reinen Titandioxid-Ausfärbung (Kronos RN 59) enthalten den Schlüssel zur Lösung des gestellten Problems. Das PA-Signal im Absorptionsbereich des Titandioxids ist an der ursprünglichen Unterseite der Lackierung um ca. 20% größer als an der Oberseite. Entsprechend der Position der Lackfilme bei der Trocknung läßt sich dieses Meßergebnis durch die Sedimentation des Weißpigments erklären. Dabei läßt das PA-Spektrum von der Oberseite die Eigen-

*) Wir danken Herrn Dr. W. Deucker von der Hoechst AG für die Anregung zu dieser Untersuchung sowie für die Bereitstellung der benötigten Proben

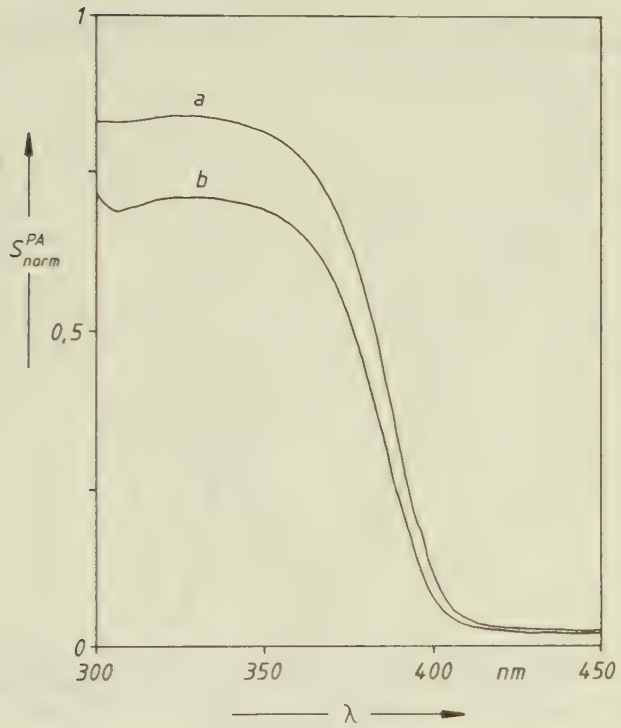

Abb. 5-21 :
PA-Spektren von der ursprünglichen Unter- (a) und Oberseite (b) eines inhomogen pigmentierten, freitragenden Weißlackfilmes (Kronos RN 59) bei einer Modulationsfrequenz von f = 1450 Hz

absorption des Bindemittels andeutungsweise erkennen.

Aus den ebenfalls aufgenommenen Remissionsspektren können dagegen erwartungsgemäß keine Schlüsse auf eine unterschiedliche Pigmentkonzentration an den beiden Grenzflächen gezogen werden.

In den entspechenden PA-Phasenwinkelspektren (Abb. 5-22) ist der Spektralbereich dominierender Bindemittelabsorption durch einen deutlichen Phasensprung des PA-Signals von dem Bereich überwiegender Pigmentabsorption abgesetzt.

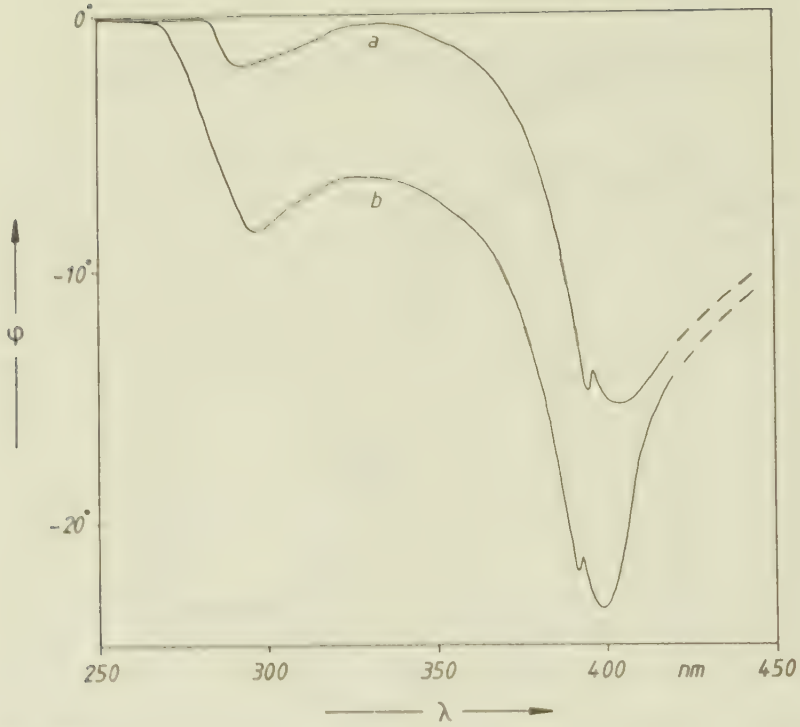

Abb. 5-27
PA-Phasenwinkelspektren von der ursprünglichen Unter- (a) und Oberseite (b) eines inhomogen pigmentierten, freitragenden Weißlackfilmes (Kronos RN 59) bei einer Modulationsfrequenz von f = 900 Hz

Dieser Phasensprung erfolgt bei umso großeren Wellenlangen und ist umso ausgeprägter, je hoher der Bindemittelanteil in der Nahe der untersuchten Grenzflache ist. Die PA- Phasenwinkelspektren suggerieren dabei geradezu die Vorstellung, daß das Weißpigment unter einer Klarlackschicht verborgen liegt.

Da bei hohen Modulationsfrequenzen die Phasenlage Φ des PA-Signals einer Lackprobe durch den Probenwechsel empfindlich beeinflußt wird (s. Abschnitt 5.2), dient bei diesen und den folgenden Phasenwinkelmessungen die bei λ = 250 nm

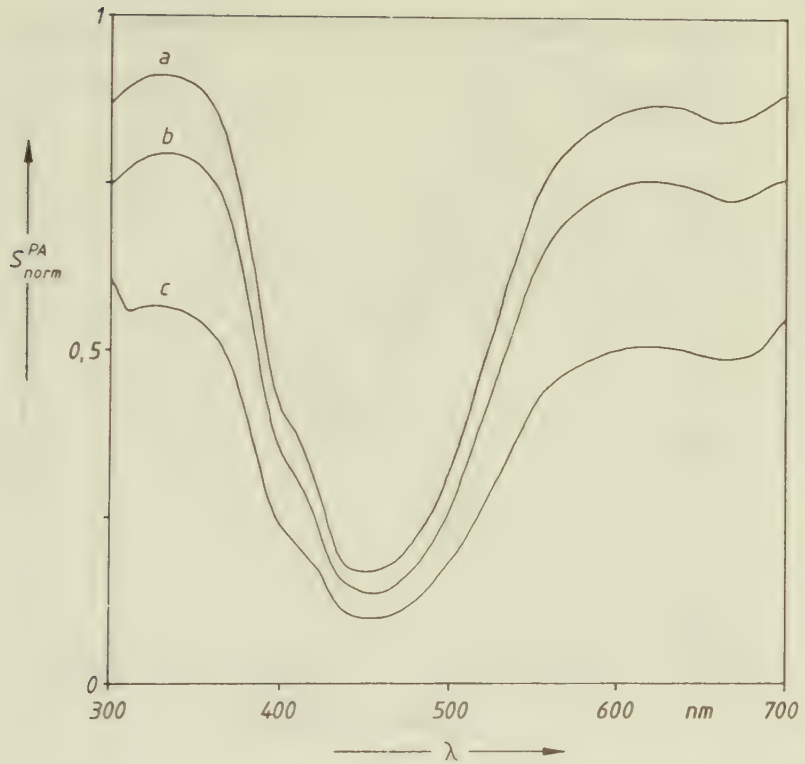

Abb. 5-23 :
PA-Spektren von der ursprünglichen Unterseite (a), einem geriebenen Bereich der Oberseite (b) und der intakten Oberseite (c) eines inhomogen pigmentierten, freitragenden Buntlackfilmes (Kronos RN 59 + Hostapermblau AR) bei einer Modulationsfrequenz von f = 1450 Hz

dominierende Absorption des Bindemittels als interner Standard. Werden die PA-Phasenwinkelspektren bei dieser Wellenlänge einander gleichgesetzt, so sind die Phasenwinkeldifferenzen im Absorptionsbereich des Titandioxid-Pigmentes innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm$ 1,5% reproduzierbar.

Bei Weiß-Bunt-Abmischungen kann mit der PAS im Gegensatz zu remissionsphotometrischen Messungen anhand des Absorptionsvermögens des Rutilpigmentes

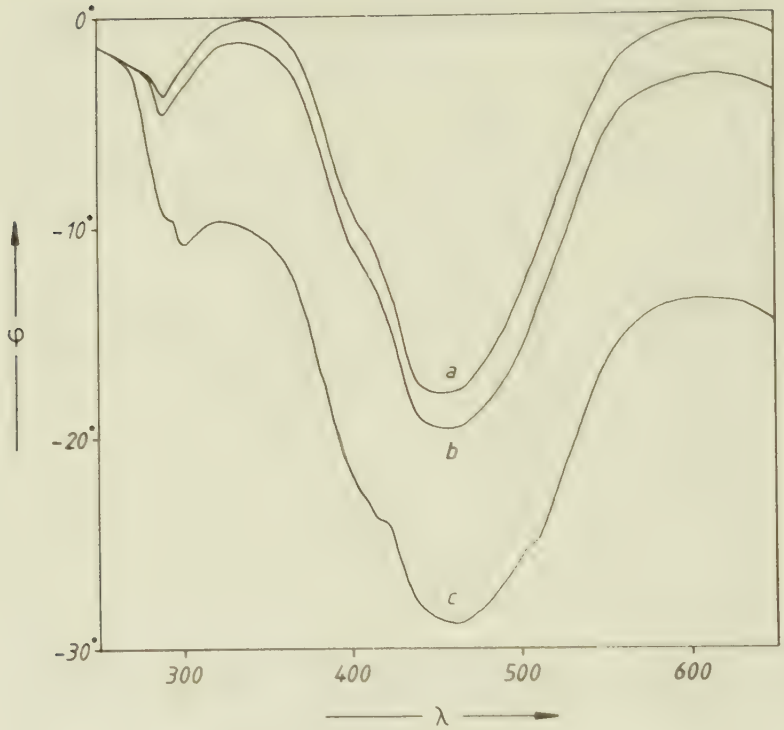

Abb. 5-24 :
PA-Phasenwinkelspektren von der ursprünglichen Untereite (a), einem geriebenen Bereich der Oberseite (b) und der intakten Oberseite (c) eines inhomogen pigmentierten, freitragenden Buntlackfilmes (Kronos RN 59 / Hostapermblau AR) bei einer Modulationsfrequenz von f = 900 Hz

zwischen unterschiedlichen Titandioxidgehalten an den Grenzflächen differenziert werden (vgl. auch Abb. 4-19 bis 4-21).

Während die Remissionsspektren von der helleren Unterseite und der farbtieferen Oberseite freitragender, mit α-Kupferphthalocyanin (Hostapermblau AR) und Titandioxid (Kronos RN 59) inhomogen pigmentierter Buntlackfilme nicht unterscheiden lassen, ob dieser Effekt durch das Ausschwimmen des Buntpigmentes

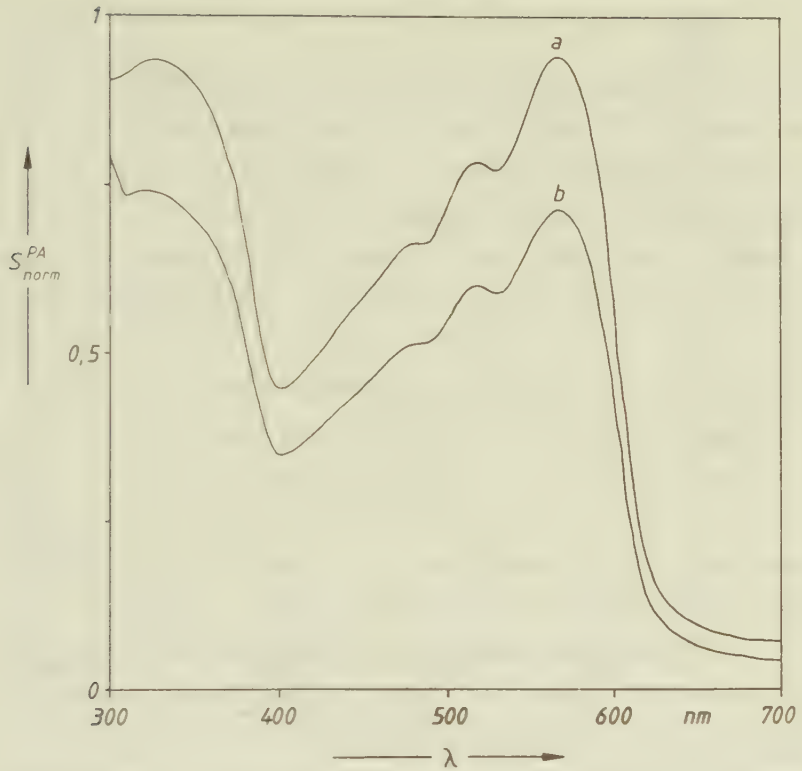

Abb. 5-25 :
PA-Spektren von einem geriebenen Bereich (a) und der intakten Oberfläche (b) eines inhomogen pigmentierten Buntlackfilmes (Hostaperm-Rotviolett ER 02 / Kronos RN 59) bei einer Modulationsfrequenz von f = 1450 Hz

oder das Absetzen des Weißpigmentes verursacht wurde, beweisen die entsprechenden PA-Spektren die bereits am reinen Weißlack beobachtete Weißpigmentsedimentation (Abb. 5-23 a,c). Der rub-out-Effekt ist eine Folge der durch Reiben bewirkten Rehomogenisierung der Lackschicht, wobei abgesetztes Weißpigment an die Filmoberfläche zurücktransportiert wird (Abb. 5-23 b).

Auch in diesem Beispiel zeigen die analogen PA-Phasenwinkelspektren eine

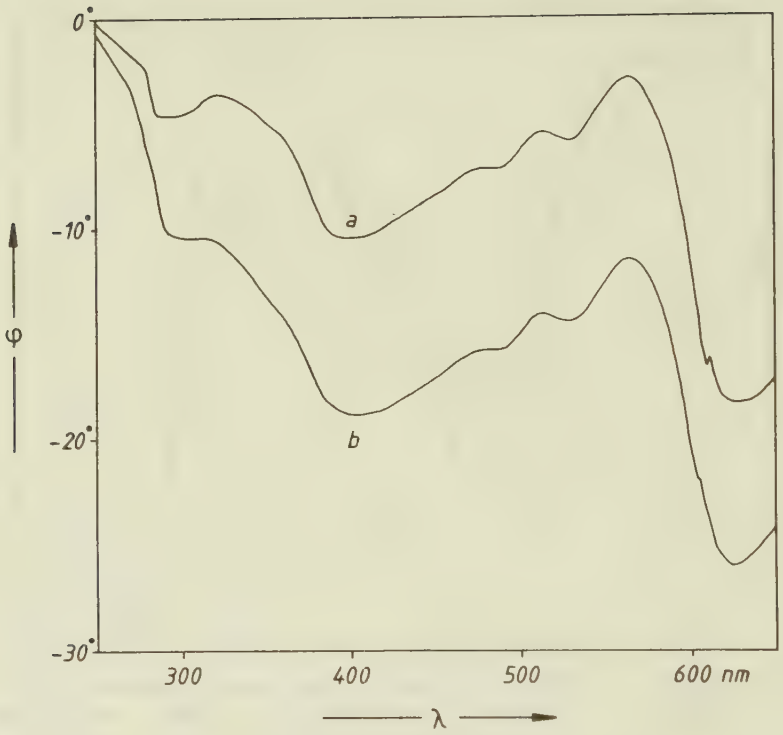

Abb. 5-26 :
PA-Phasenwinkelspektren von einem geriebenen Bereich (a) und der intakten Oberfläche (b) eines inhomogen pigmentierten Buntlackfilmes (Hostaperm-Rotviolett ER 02 / Kronos RN 59) bei einer Modulationsfrequenz von f = 900 Hz

größere Empfindlichkeit bei der Detektion derartiger Inhomogenitäten (vgl. die Anwendung zur Erstellung von Tiefenprofilen /44,45/).

Der Absorptionsbereich des Buntpigmentes läßt dagegen keinen eindeutigen Schluß auf die lokalen Buntpigmentkonzentrationen zu. In scheinbarem Widerspruch zu dem Wirkungsprinzip der PAS zeigt die hellere Filmunterseite das größere PA-Signal. Dieses Phänomen ist das Resultat eines erhöhten Lichtstreuvermögens bei einer hohen Modulationsfrequenz (s. Abschnitt 5.3.2).

Bei den in Abb. 5-25 und Abb. 5-26 vorgestellten Experimenten wurde auf das Ablösen der zu untersuchenden Lackfilme verzichtet. Die PA-Spektren zeigen, daß die Situation in dieser ein γ - Chinacridonpigment (Hostaperm-Rotviolett ER 02) und ein Rutilpigment (Kronos RN 59) enthaltenden Buntlackschicht völlig der zuvor beschriebenen entspricht. Auch in diesem Beispiel kommt der rub-out-Effekt durch eine nachträgliche Rehomogenisierung der Pigmentierung zustande.

Die hier mit der PAS nachgewiesene Weißpigmentsedimentation als Ursache eines rub-out-Effektes konnte mit einer weit aufwendigeren Methode, der ortsaufgelösten Röntgenfluoreszenz des Titans (Untersuchung dünner Filmquerschnitte im Elektronenmikroskop) bestätigt werden /129/. Diese Methode ist jedoch auf den quantitativen Nachweis von Elementen mit einer Ordnungszahl von $n > 5$ beschränkt, so daß Pigmentierungsgradienten einer rein organischen Komponente (s. Abschnitt 5.2.1) nicht bestimmt werden können.

Der Beitrag einer Pigmentflokkulation zu dem untersuchten rub-out-Effekt kann anhand der vorliegenden Proben nicht nachgewiesen, aber auch nicht ausgeschlossen werden. Diese Thematik wird im folgenden Abschnitt 5.3.2 behandelt.

5.3.2 Weißpigmentflokkulation als Ursache eines rub-out-Effektes *)

In der folgenden Versuchsreihe wird an Beispielen aus dem Autoreparaturlack-Sektor der Dispergierungszustand und die Verteilung von Weiß- und Buntpigmenten in ausgehärteten Acrylharzfilmen mit Hilfe der PAS untersucht.

Eine reproduzierbare Verteilung von Pigmenten in einer Lackschicht hängt von einer ausreichenden Stabilisierung des bei der Lackherstellung erzielten Dispergierungszustandes ab. Dies ist u.a. durch die Wahl geeigneter Bindemittel (Lackharze) und den Zusatz entspechend wirksamer Lackadditive (grenzflächenaktive Monomere oder Polymere) möglich.

Für diese Untersuchung wurde eine Reihe von Vollton- und Weißlacken hergestellt. Durch Mischen von gleichen Teilen Vollton- und Weißlack entstanden die entsprechenden Weiß-Bunt-Abmischungen.

Die Volltöne enthalten ein chloriertes Thioindigo-Pigment (Rotviolett MRS, Hoechst AG), die Weißlacke ein Rutilpigment (Titan 2160, Kronos). Die Vollton- und die Weißlacke wurden alternativ mit einem Lackadditiv A (Texaphor 963, Henkel), einem Lackadditiv B (Spezialadditiv, Byk-Mallinckrodt) sowie ohne Additiv angerieben. Die Rezepturen in Tab. 5-4 und Tab 5-5 geben die Massenanteile der Lackkomponenten an.

Die Pigmente wurden mit der Acrylharzlösung und gegebenenfalls mit einem Additiv auf dem Dissolver vorgenetzt und nach Zugabe weiterer Acrylharzlösung auf einer Sandmühle angerieben. Der Pigmentgehalt wurde beim abschließenden Komplettieren des Lackes auf den jeweils gleichen Wert eingestellt.

Nach der Härterzugabe (Isocyanat) und dem Verdünnen auf die benötigte

---

* Wir danken Herrn Dr. Sadowski von der Herberts GmbH für die Anregung zu dieser Untersuchung und für die Herstellung der benötigten Lackproben

Tab 5-4 : Rezepturen der Weißlacke (Titan 2160)

	ohne Additiv	mit Additiv A	mit Additiv B
Titan 2160	25,0%	25,0%	25,0%
Acrylharzlösung	14,1%	14,1%	14,1%
Additiv A	-	2,5%	-
Additiv B	-	-	5,0%
Acrylharzlösung	17,7%	17,7%	17,7%
Acrylharzlösung	43,2%	40,7%	38,2%

Tab 5-5 : Rezepturen der Volltonlacke (Rotviolett MRS)

	ohne Additiv	mit Additv A	mit Additiv B
Rotviolett MRS	5,1%	5,1%	5,1%
Acrylharzlösung	21,6%	21,6%	21,6%
Additiv A	-	1,9%	-
Additiv B	-	-	3,5%
Acrylharzlösung	27,9%	27,9%	27,9%
Acrylharzlösung	45,4%	43,5%	41,9%

Viskosität wurden die Lacke mit Spritzautomaten zu Filmen mit einer Trockenschichtdicke von ca. 35 µm auf Polyesterfolien gespritzt. Bei einigen Proben wurde auf einer Teilfläche der Lackierung durch Reiben mit dem Finger ein rub-out Effekt erzeugt. Die parallel hergestellten Abläufe sind Lackfilme, bei denen der Dispergierungszustand der Pigmente bei der Verarbeitung nicht mehr beeinflußt wird. Beim Spritzen erfolgt dagegen kurz vor der Filmbildung eine nochmalige intensive Durchmischung des Lackes.

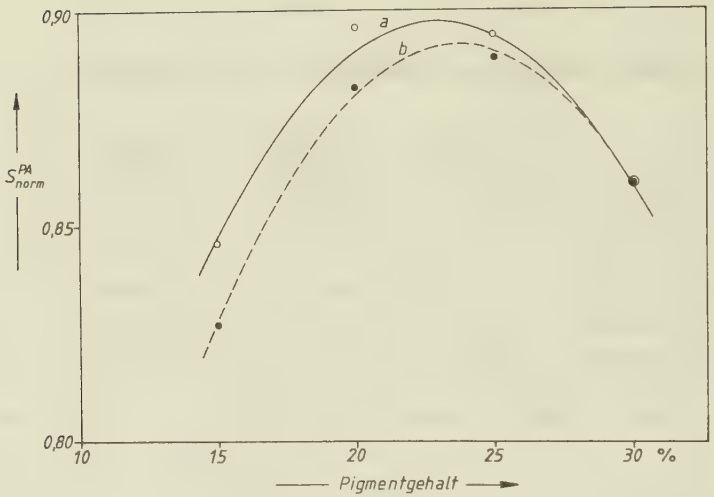

Abb. 5-27 :
PA-Signal an der Unter- (a) und der Oberseite (b) eines freitragenden Weißlackfilmes (Titan 2160 ohne Additiv) in Abhängigkeit vom Pigmentgehalt
Modulationsfrequenz: f=1450 Hz, λ=350 nm

Die für die Messung benötigten freitragenden Filme konnten durch Umfahren einer kleinen Lackfläche mit einer scharfen Klinge und anschließendes Abziehen mit einer Pinzette erhalten werden. Wie bei den vorausgegangenen Experimenten erfolgten die Messungen bei einer Modulationsfrequenz von f = 1450 Hz und einer spektralen Bandbreite von $\Delta\lambda$ = 8 nm.

Bei der gewählten Modulationsfrequenz trägt nur die Pigmentierung einer ca. 5 µm dicken oberfächennahen Zone zum PA-Signal bei. Die Eindringtiefe des Anregungslichtes ist bei den z.T. transparenten Filmen wesentlich größer.

An den ursprünglichen Ober- und Unterseiten der freitragenden Filme wurden sowohl PA-Spektren aufgenommen als auch fehlerstatistisch bewertbare Messungen in den Absorptionsmaxima der Pigmente durchgeführt. Dazu wurden von jeder Lackierung fünf Proben entnommen und deren PA-Signal S^{PA}_{norm} in je zwei Experimenten gemessen. Die im wesentlichen durch optische und thermische

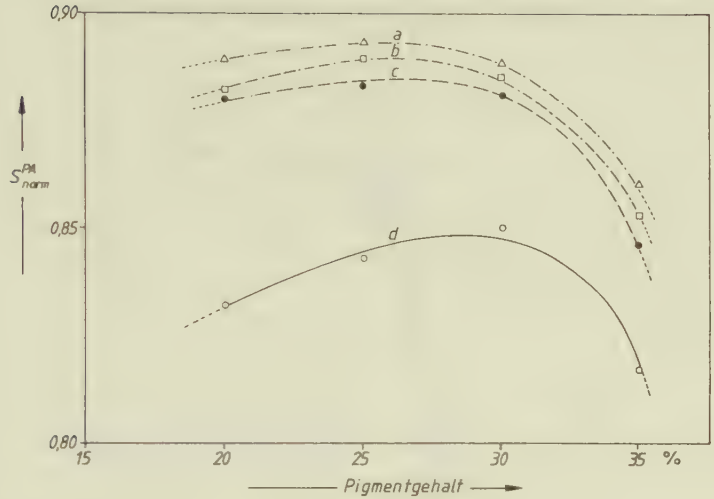

Abb. 5-28 :
PA-Signal an der Oberseite (a) und an der Unterseite (b) eines geriebenen Bereiches sowie an der intakten Unter- (c) und Oberseite (d) eines freitragenden Weißlackfilmes (Titan 2160 mit Additiv B) in Abhängigkeit vom Pigmentgehalt - Modulationsfrequenz: f=1450 Hz, $\lambda = 350$ nm

Inhomogenitäten der Proben bedingte Standardabweichung vom Mittelwert dieser zehn Meßwerte beträgt für die gespritzten Filme $\pm$ 1,5%. Sie ist bei den Proben mit rub-out-Effekt und den Abläufen naturgemäß größer (bis zu $\pm$ 3%).

Der ohne Additiv hergestellte Weißlack zeichnet sich durch eine weitgehende Gleichverteilung des Pigmentes über den Filmquerschnitt aus. Messungen an Lacken variierenden Pigmentgehaltes deuten jedoch eine bei Überschreiten einer Grenzkonzentration verstärkt einsetzende Weißpigmentflokkulation an. Dies kann aus der dann gegenläufigen Korrelation von Pigmentgehalt und PA-Signal geschlossen werden. Gleichzeitig wird der Unterschied zwischen dem Pigmentanteil an der Ober- und der Unterseite kleiner, da die im Flokkulat immobilisierten Partikel nicht mehr zum Absetzen neigen (Abb. 5-27).

Im Unterschied dazu bewirkt der Zusatz von Additiv B eine verstärkte Sedi-

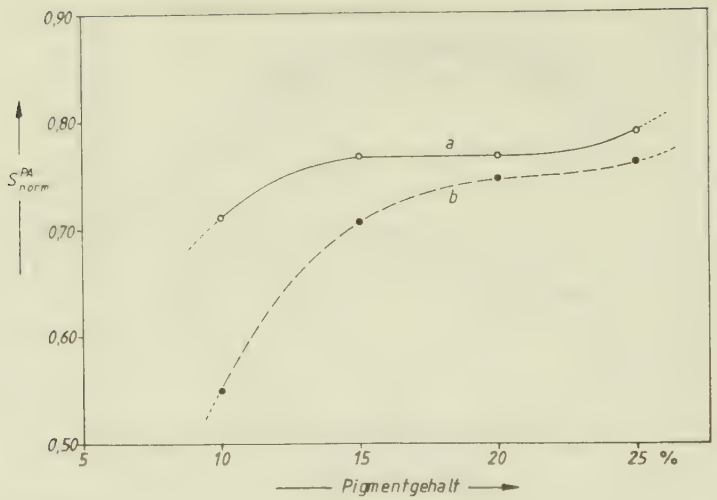

Abb. 5-29 :
PA-Signal an der Unter- (a) und der Oberseite (b) eines freitragenden Weißlackfilmes (Titan 2160 mit Additiv A) in Abhängigkeit vom Pigmentgehalt
Modulationsfrequenz: f=1450 Hz, $\lambda = 350$ nm

mentation des Weißpigmentes. Die Untersuchung einer Konzentrationsreihe zeigt, daß hier die Flokkulation erst bei relativ hohem Pigmentgehalt eintritt. Obwohl der rub-out-Effekt an diesen Lackierungen kaum sichtbar ist, läßt er sich mit der PAS noch eindeutig nachweisen: an den geriebenen Teilflächen ist das PA-Signal an der Oberseite stets größer als an der Unterseite, da hier auch das Schergefälle am größten und damit die Redispergierung am intensivsten ist (Abb. 5-28).

Das Additiv A führt gegenüber den vorausgegangenen Beispielen zu einer Schwächung des PA-Signals. Dies ist auf eine auch an einem deutlichen Gelbstich und einer verminderten Deckkraft des Lackes erkennbare Flokkulation des Weißpigmentes zurückzuführen, die durch die Verwendung dieses Additivs gefördert wird. Diese tritt bereits bei Pigmentkonzentrationen über 15% ein (Abb. 5-29).

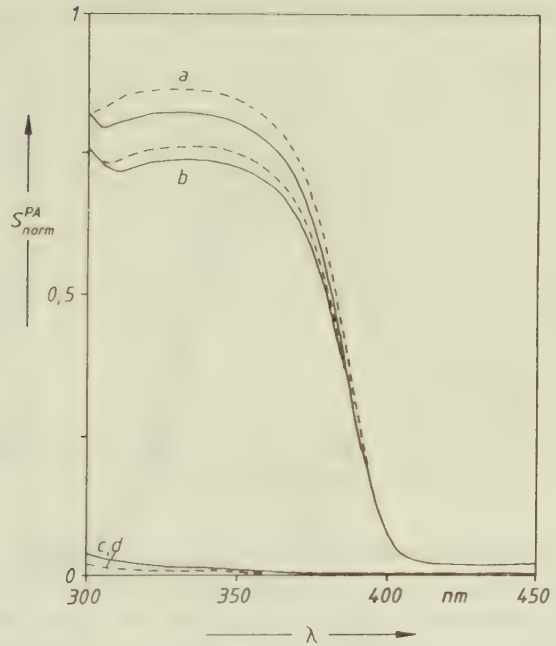

Abb. 5-30 :
PA-Spektren von Weißlackfilmen (Titan 2160), die das Additiv B (a) und das Additiv A (b) enthalten (---: PA-Spektren von den ursprünglichen Unterseiten der Lackfilme) sowie die PA-Spektren der entsprechenden Klarlackfilme mit Additiv A (c) und Additiv B (d,---) bei einer Modulationsfrequenz von f=1450 Hz

Mit den PA-Spektren der die Additive A und B enthaltenden Weißlackfilme sind in Abb. 5-30 die PA-Spektren der entsprechenden Klarlackfilme abgebildet. Im Gegensatz zu photometrischen Messungen kann wegen der kleinen photoakustisch wirksamen Schichtdicke von ca. 5 µm die Eigenabsorption des Bindemittels bei den vorausgegangenen und folgenden Experimenten vernachlässigt werden.

Die Untersuchung an Vollton-Lackfilmen in Abschnitt 5.2 hatte ergeben, daß bei den nahezu kolloidal verteilten organischen Buntpigmenten das PA-Signal

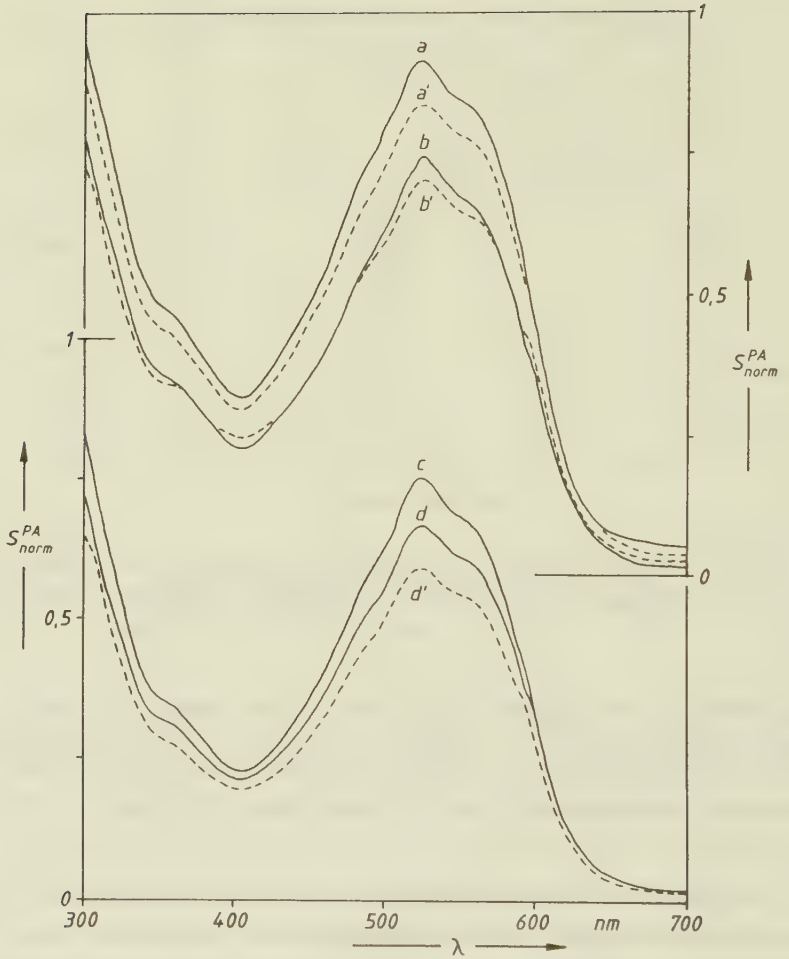

Abb. 5-31 :

PA-Spektren von der Ober- (a) und der Unterseite (a',---) eines Volltonlackfilmes (Rotviolett MRS in Acrylharz A), von der Ober- (b) und der Unterseite (b',---) eines entsprechend pigmentierten Lackfilmes auf der Basis eines Acrylharzes B, von der Ober- und der Unterseite (c) eines mit dem Additiv B hergestellten Lackfilmes (Acrylharz B) sowie von der Ober- (d) und der Unterseite (d',---) eines mit dem Additiv A hergestellten Lackfilmes (Acrylharz B) Modulationsfrequenz: f=1450 Hz

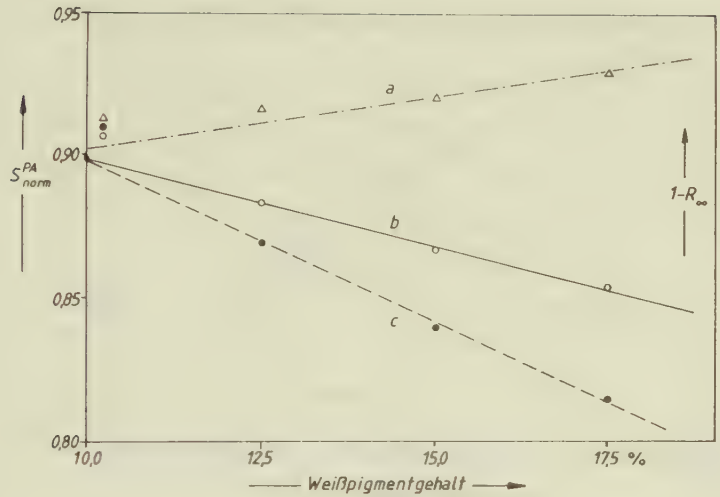

Abb. 5-32 :
PA-Signal von Weiß-Bunt-Abmischungen konstanten Buntpigmentgehaltes (5% Rotviolett MRS im Naßlack) in Abhängigkeit vom Weißpigmentgehalt (Titan 2160, bezogen auf den Naßlack) bei Modulationsfrequenzen von f=1450 Hz (a) und f=3,5 Hz (c) sowie die korrespondierenden photometrischen Meßwerte ($1-R_\infty$) (b)

mit zunehmender mittlerer Korngröße wächst. Dabei ändert sich das PA-Spektrum in einer Weise, wie sie von der Mieschen Streutheorie vorausgesagt wird (Abschnitt 5.1).

Zunächst wurde der grundsätzliche Einfluß des Dispersionsmediums studiert. Zu diesem Zweck wurden gleich pigmentierte Lackfilme (Rotviolett MRS) auf der Basis eines Acrylharzes A und eines Acrylharzes B untersucht. Diese beiden Lackharze unterscheiden sich im wesentlichen in ihrer Säurezahl (freie Carboxylgruppen pro Masseneinheit). Im Acrylharz A liegt das Pigment offensichtlich in einem gröberen Korn und ungleichmäßiger über den Filmquerschnitt verteilt vor als im Acrylharz B. Bei letzterem zeigt das PA-Spektrum an der Filmoberseite eine ausgeprägtere Struktur als an der Filmunterseite (Abb. 5-31a,b). Wenn man die an den beiden Korngrößenverteilungen Hostapermrot E3B und Hosta-

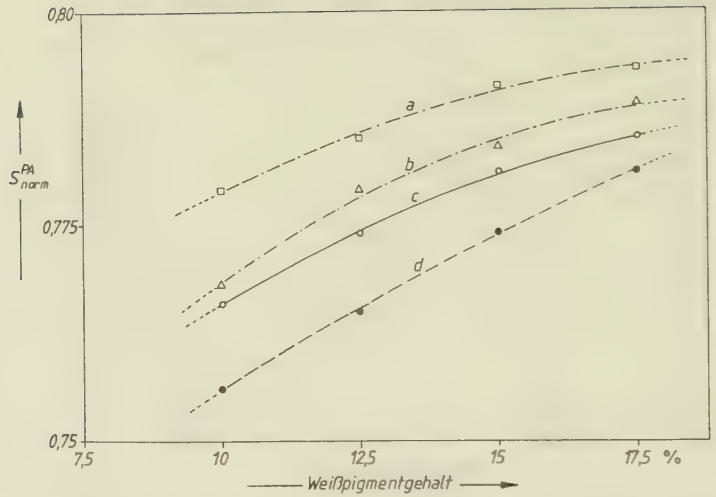

Abb. 5-33 :
PA-Signal bei konstantem Buntpigmentgehalt (5% Rotviolett MRS im Naßlack) in Abhängigkeit vom Weißpigmentgehalt (Titan 2160, bezogen auf den Naßlack) an der Ober- (a) und der Unterseite (b) des geriebenen Bereiches sowie an der Unter- (c) und der Oberseite (d) des intakten Bereiches eines freitragenden Lackfilmes im Absorptionsbereich des Weißpigmentes (λ=350 nm)
Modulationsfrequenz: f=1450 Hz

permrot E5B gewonnene Erfahrung (s. Abschnitt 5.1) zugrunde legt, so deutet dieser Befund darauf hin, daß sich während des Aushärtens der Lackschicht ein feinkörniger Anteil der beim Dispergieren erzielten Größenverteilung an der Oberfläche anreichert (Ausschwimmen des Pigmentes). Eine solche, der Schwerkraft entgegengerichtete Wanderung von Feststoffpartikeln kann durch Konvektionen, wie sie beim Verdampfen der Lösemittel im noch flüssigen Film auftreten, ausgelöst werden. Dabei reichern sich unvollständig benetzte Teilchen wegen der dort kleineren Grenzflächenenergie an der Phasengrenze Lack/Luft an.

Die Wirkung des Additivs B, eines multifunktionellen Benetzungsharzes, äußert sich in einer guten Gleichverteilung des Pigmentes über den Filmquer-

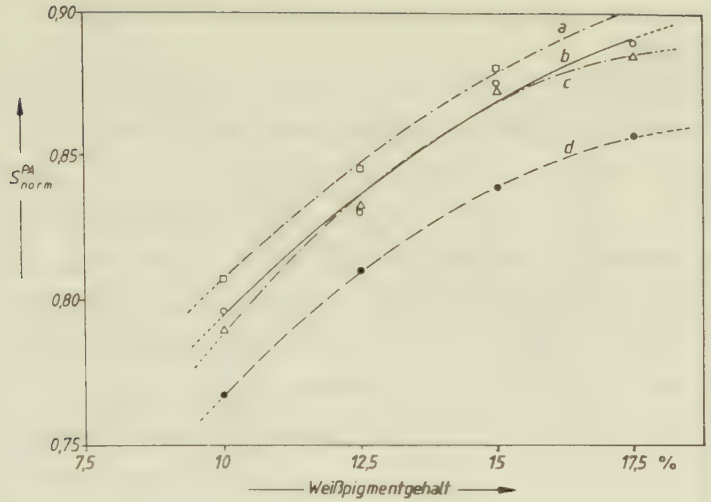

Abb. 5-34 :
PA-Signal bei konstantem Buntpigmentgehalt (5% Rotviolett MRS im Naßlack) in Abhängigkeit vom Weißpigmentgehalt (Titan 2160, bezogen auf den Naßlack) an der Ober- (a) und der Unterseite (b) des geriebenen Bereiches sowie an der Unter- (c) und der Oberseite des intakten Bereiches eines freitragenden Lackfilmes im Absorptionsmaximum des Buntpigmentes ($\lambda = 525$ nm)
Modulationsfrequenz: f=1450 Hz

schnitt (Abb. 5-31c). Bei dem mit dem Additiv A hergestellten Lack ist dagegen ein deutliches Ausschwimmen des Pigmentes nachweisbar. Auch hier unterscheiden sich die PA-Spektren in ihrer Form (Abb. 5-31d).

In PA-Spektren von Titanweiß-Abmischungen kann die Absorptionsbande eines Buntpigmentes in der Regel nach Lage und Form von dem Kontinuum des Halbleiters unterschieden werden. Dabei ist allerdings zu beachten, daß dieses meist von UV-Banden des Buntpigmentes uberlagert wird (vgl. Abschnitt 5.3.1). Ebenfalls in Abschnitt 5.3.1 wurde darauf hingewiesen, daß die Zunahme des Streuvermögens eines Lackfilmes aufgrund eines erhöhten Weißpigmentanteils das PA-Signal bei hohen Modulationsfrequenzen verstärken kann. Dieser Ein-

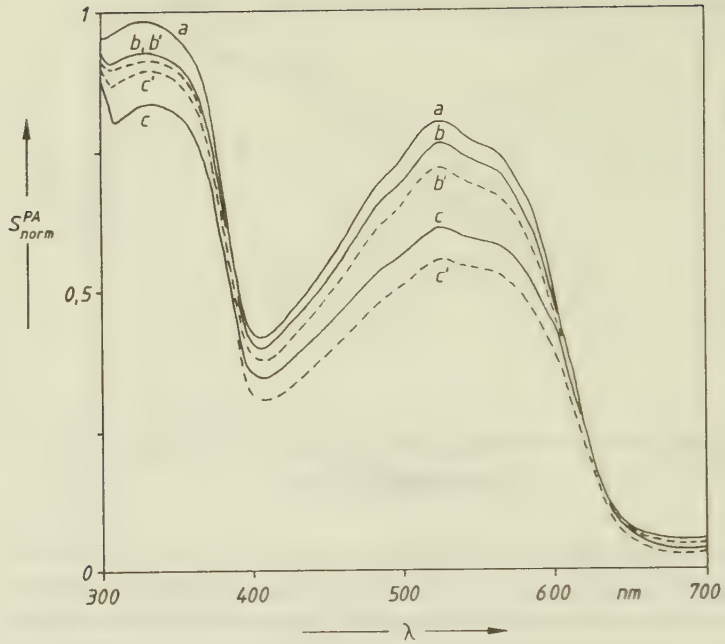

Abb. 5-35 :
PA-Spektren von der Ober- und der Unterseite des geriebenen Bereiches (a) sowie von der Ober- (b) und der Unterseite (b',---) des intakten Bereiches eines gespritzten Buntlackfilmes (Rotviolett MRS/Titan 2160, beide ohne Additiv) und die PA-Spektren eines durch Ablaufen des gleichen Lackes erzeugten Filmes von der Ober- (c) und der Unterseite (c',---)
Modulationsfrequenz: f=1450 Hz

fluß des Weißpigmentgehaltes auf das PA-Signal einer konstant gehaltenen Buntpigmentkonzentration wird in Abb. 5-32 dargestellt. Bei hohen Modulationsfrequenzen nimmt das PA-Signal S^{PA}_{norm} entgegen der über die optische Eindringtiefe integrierten Absorption ($1-R_\infty$) zu. In gleicher Weise beeinflussen die in Absorptionsbereich des Weißpigments festzustellenden Sedimentations- und Flokkulationsvorgänge (Abb. 5-33) auch das PA-Signal im Absorptionsmaximum des Buntpigments (Abb. 5-34). Ein gegenüber einer Referenzprobe verändertes

PA-Signal oder PA-Spektrum im Absorptionsbereich des Buntpigmentes läßt also nur dann Schlüsse auf eine geänderte Buntpigmentverteilung zu, wenn dieser Meßeffekt nicht auch mit der Sedimentation, Flokkulation oder Redispergierung des Weißpigmentes zu erklären ist.

Die an den reinen Weiß- und Vollton-Lackkomponenten gefundene Flokkulation des Weiß- und das Ausschwimmen des Buntpigmentes (Störungen, die durch den Zusatz des Additivs A gefördert und durch den Zusatz des Additivs B unterdrückt werden) sind auch die Ursachen der Farbabweichungen an den durch Mischen dieser Komponenten hergestellten, eigentlich praxisrelevanten Weiß-Bunt-Abmischungen (Buntlackfilmen).

An einem Buntlackfilm, bei dem weder der Weiß- noch der Vollton-Komponente ein Additiv zugesetzt wurde, lassen sich das flokkulierte Weiß- und das ausgeschwommene Buntpigment (Abb. 5-35b,b') durch Einwirken von Scherkräften auf den durch Lösemittelverluste hochviskos gewordenen Lackfilm redispergieren und über den Filmquerschnitt homogenisieren (Abb. 5-35a). Die durch Ablaufen des Lackes an einer geneigten Fläche erzeugten Filme zeigen diese Dispergierungs- und Homogenitätsstörungen besonders ausgeprägt (Abb. 5-35c,c').

In diesem Beispiel ist das Ausschwimmen des Buntpigmentes eindeutig nachweisbar, da das an der Oberseite der Lackfilme größere PA-Signal im Absorptionsbereich des Buntpigmentes nicht durch ein erhöhtes Streuvermögen des Weißpigmentes erklärt werden kann. Dies wird wiederum an den PA-Spektren des Ablaufes besonders deutlich, da hier zusätzlich zur Flokkulation eine Sedimentation des Weißpigmentes eintritt.

Der Zusatz von Additiv B (Byk-Mallinckrodt) zu einer der beiden Komponenten bewirkt eine weitgehend homogene Verteilung von Weiß- und Buntpigment. Dabei bleibt eine während oder nach der Verarbeitung auf den Lack ausgeübte Dispergierarbeit insbesondere dann ohne Einfluß auf die Pigmentverteilung,

wenn das Buntpigment mit dem Additiv B angerieben wird (Abb. 5-36).

Die Verwendung von Additiv A (Texaphor 963, Henkel) wirkt sich dagegen nachteilig auf die Stabilisierung der Pigmentdispersion aus (Abb. 5-37). Wenn das Additiv A dem Weißlack zugesetzt wird, zeigt sich eine starke Flokkulation des Weißpigmentes, die zu einem Einschluß von Buntpigmentpartikeln und damit zu einem Farbstärkeverlust führen kann (Abb. 5-37c,f). Die Lackfilme weisen eine geringe Deckkraft und eine große Anfälligkeit für rub-out-Effekte auf.

Der Zusatz von Additiv B zu beiden Komponenten der Mischung bringt gegenüber der in Abb. 5-36a,b,c dargestellten optimalen Situation keine weitere Verbesserung. Die Anwesenheit von Additiv A in beiden Mischungskomponenten verstärkt die Flokkulation des Weißpigmentes noch.

Wegen der Vielzahl der in diesen Versuchsreihen zu bearbeitenden Proben und der komplexen Verhältnisse in solchen heterogenen Vielkomponentensystemen ist eine Beschränkung auf qualitatve Aussagen unumgänglich. Dennoch könnten die Erkenntnisse über die Rolle des gemeinhin als unproblematisch angesehenen Titanweiß bei der Entstehung unerwünschter Farbtonabweichungen einer praktischen Lösung dieses lacktechnologischen Problems neue Impulse verleihen.

Auch die Ergebnisse der in diesem Abschnitt vorgestellten PA-spekroskopischen Experimente bedürfen einer Verifizierung durch unabhängige Referenzmethoden. Eine kürzlich publizierte Technik zur Messung der Titandioxid-Pigmentflokkulation wertet die Energiedispersion eines den Lackfilm durchdringenden, vorher monoenergetischen Protonenstrahles aus /130/. Wie die in Abschnitt 5.3.1 erwähnte Röntgenfluoreszenz ist dies jedoch wiederum eine im Vergleich zur PAS aufwendige Hochvakuum-Meßtechnik.

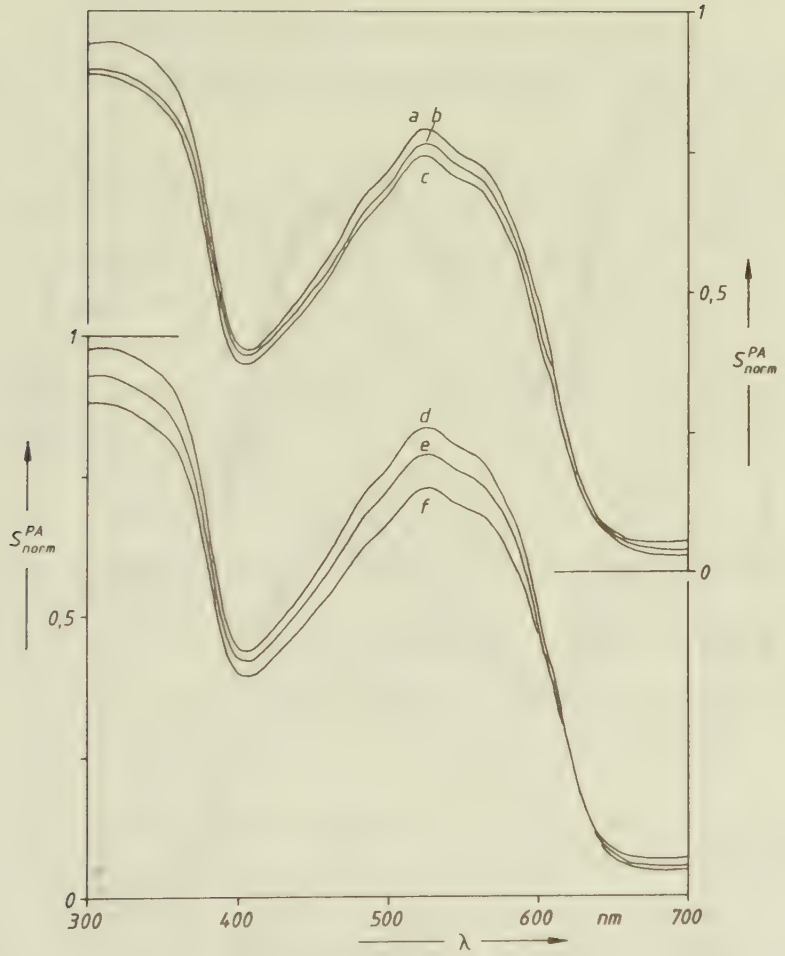

Abb. 5-36 :
PA-Spektren an der Ober- und der Unterseite der geriebenen (a,d) und der intakten (b,e) Bereiche eines gespritzten sowie die PA-Spektren an der Ober- und der Unterseite (c,f) eines durch Ablaufen erzeugten Buntlackfilmes bei einer Modulationsfrequenz von f=1450 Hz
a,b,c: Rotviolett MRS + Additiv B / Titan 2160
d,e,f: Rotviolett MRS / Titan 2160 + Additiv B

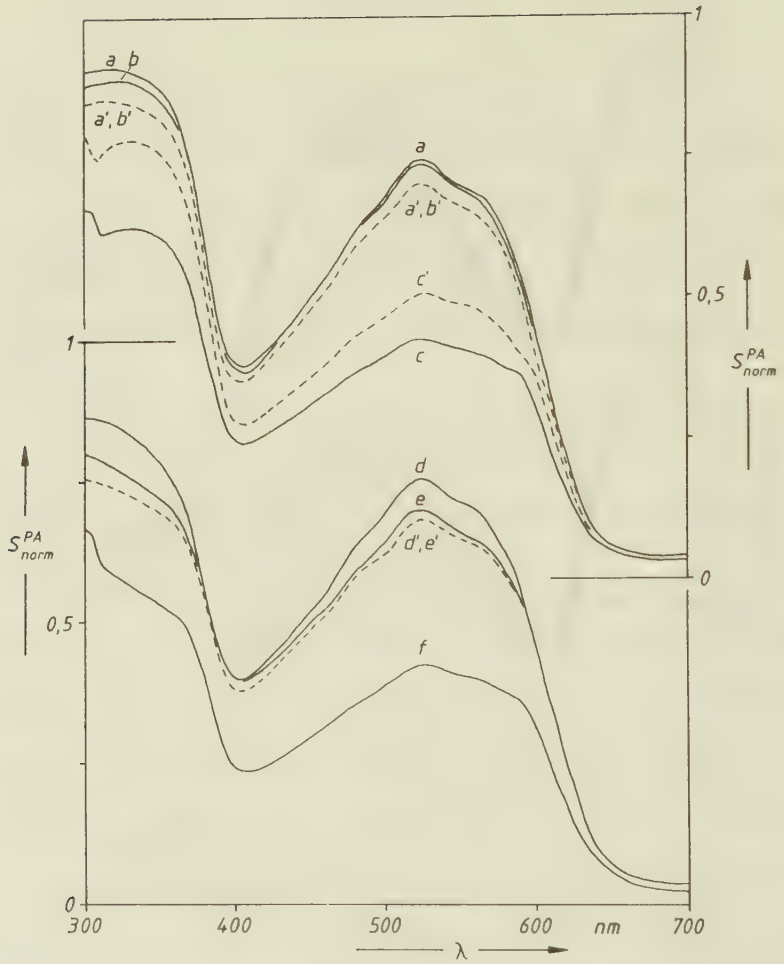

Abb. 5-37 :

PA-Spektren an der Ober- (a,d) und der Unterseite (a',d',---) der geriebenen, an der Ober- (b,c) und der Unterseite (b',e',---) der intakten Bereiche eines gespritzten sowie die PA-Spektren an der Ober- (c,f) und der Unterseite (c',f) eines durch Ablaufen erzeugten Buntlackfilmes bei einer Modulationsfrequenz von f=1450 Hz

a,a',b,b',c,c': Rotviolett MRS + Additiv A / Titan 2160

d,d',e,e',f : Rotviolett MRS / Titan 2160 + Additiv A

6 SEDIMENTATIONSVERHALTEN VON FARBSTOFFDISPERSIONEN *)

Nachdem in Kapitel 5 die Verteilung von Pigmenten in ausgehärteten Lackfilmen mit Hilfe der PAS untersucht wurde, soll in diesem Kapitel über analoge Experimente an flüssigen Systemen berichtet werden.

Zum Färben hydrophober synthetischer Fasern (Polyester, Polyamid) werden wäßrige Dispersionen von nahezu wasserunlöslichen Farbstoffen eingesetzt /131/. Obwohl diese Farbstoffe in dem zu färbenden Polymer nicht als Pigmente, sondern molekulardispers vorliegen, sind die Probleme bei der Herstellung, dem Transport und der Lagerung derartiger Farbstoffdispersionen denen der Lack- und Pigmenttechnologie durchaus ähnlich.

Bei der Herstellung von Farbstoffdispersionen finden die bei der Papierherstellung anfallenden Ligninsulfonate als Dispergierhilfsmittel Verwendung. Außer einer Verminderung der Grenzflächenspannung zwischen den Farbstoffpartikeln und der wäßrigen Phase trägt auch eine geeignete Rheologie der flüssigen Phase (Strukturviskosität, Thixotropie) zur Stabilisierung einer Dispersion bei.

Die Stabilität von Farbstoffdispersionen kann in Zentrifugations- oder/und Lagerversuchen geprüft werden. Verfolgt man die zeitliche Veränderung des Farbstoffgehaltes in der Nähe der Oberfläche einer gelagerten Probe mit Hilfe der PAS, so läßt sich ein Einblick in die Kinetik der unter Gravitationseinfluß ablaufenden Sedimentationsvorgänge gewinnen.

---

* Wir danken Herrn Dr. W. Deucker von der Hoechst AG für die Anregung zu dieser Untersuchung und die zur Verfügung gestellten Farbstoffproben.

6.1 Experimentelles

Das in Abschnitt 3.2 beschriebene PA-Spektrometer wurde mit einem Probenhalter zur Aufnahme der zylindrischen Lagergefäße (Innendurchmesser: 12 mm, Tiefe: 10 mm) ausgestattet. Die Verwendung von billigem Plexiglas als Küvettenmaterial war in diesen Experimenten unproblematisch, da bei einer Einfüllhöhe von 7 mm keine Anregungsstrahlung den Gefäßboden erreicht. Die mit Deckgläsern verschlossenen Gefäße wurden in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre gelagert. Während der gesamten Lagerdauer wurde keine Veränderung des Flüssigkeitsspiegels durch Verdunsten oder Kondensation beobachtet.

In einer Reihe von Vorversuchen wurden geeignete Meßbedingungen ermittelt. Die durch die Messung des Abstandes zwischen dem Flüssigkeitsmeniskus und der Gefäßoberkante reproduzierbar einstellbare Füllhöhe ist ein Kompromiß zwischen einem minimalen Gasvolumen und einem ausreichenden Schutz vor einer Verschmutzung der Meßzelle durch auslaufende Farbstoffdispersion.

Um die für die tiefgefärbten Proben zu erwartende photoakustische Signalsättigung zu überwinden und um gleichzeitig eine möglichst hohe Oberflächenspezifität zu erzielen, wurde wieder die hohe Modulationsfrequenz von f=1450 Hz gewählt. Im Hinblick auf das gewünschte Meßergebnis an einer ungestörten Dispersion mußte weiterhin auf eine minimale Wärmebelastung der Proben geachtet werden. Die Bestrahlungsdauer (t= 60 s) und die Bestrahlungsleistung (P≈ 5 mW) wurden auf ein vom Signal/Rausch-Verhältnis gerade noch vertretbares Maß reduziert.

In mit zunehmender Gesamtlagerdauer wachsenden Intervallen wurden die auf eine invariante Rußreferenz bezogenen PA-Signale S_{norm}^{PA} bei einer spektralen Bandbreite von $\Delta\lambda$ = 15 nm gemessen. Es wurden zwei aufeinanderfolgende Lagerversuche von je drei Monaten Dauer durchgeführt.

In Tab. 6-1 und Tab. 6-2 sind die Farbstoff- und Dispergiermittelgehalte der untersuchten Dispersionen angegeben. Es werden je drei unterschiedlich vorbehandelte Proben eines blauen und eines gelbbraunen Dispersionsfarbstoffes untereinander verglichen.

Tab. 6-1 : Farbstoff- und Dispergiermittelgehalt der Samaron-Marineblau HB-Dispersionen

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Farbstoff	13,5%	13,5%	13,5%
Dispergiermittel	27,0%	27,0%	13,5%

Tab. 6-2 : Farbstoff und Dispergiermittelgehalt der Samaron-Gelbbraun HRSL-Dispersionen

	Versuch 1	Versuch 2	Versuch 3
Farbstoff	20,0%	20,0%	20,0%
Dispergiermittel	20,0%	20,0%	20,0%

6.2 PA-Spektren und PA-Signal von Farbstoffdispersionen in Abhängigkeit von der Lagerdauer

Um eine geeignete Wellenlänge für die relativen Konzentrationsmessungen zu ermitteln und um die Überlagerung des Farbstoffspektrums mit dem der Ligninderivate abzuschätzen, wurden zunächst die PA-Spektren der mit einem Vibrationsmischer frisch aufgerührten Dispersionen und die der entsprechend konzentrierten Dispergiermittellösungen aufgenommen. Abb. 6-1 zeigt das Ergebnis am Beispiel von Samaron-Marineblau HB, Versuch 1. Nach Beendigung eines drei-

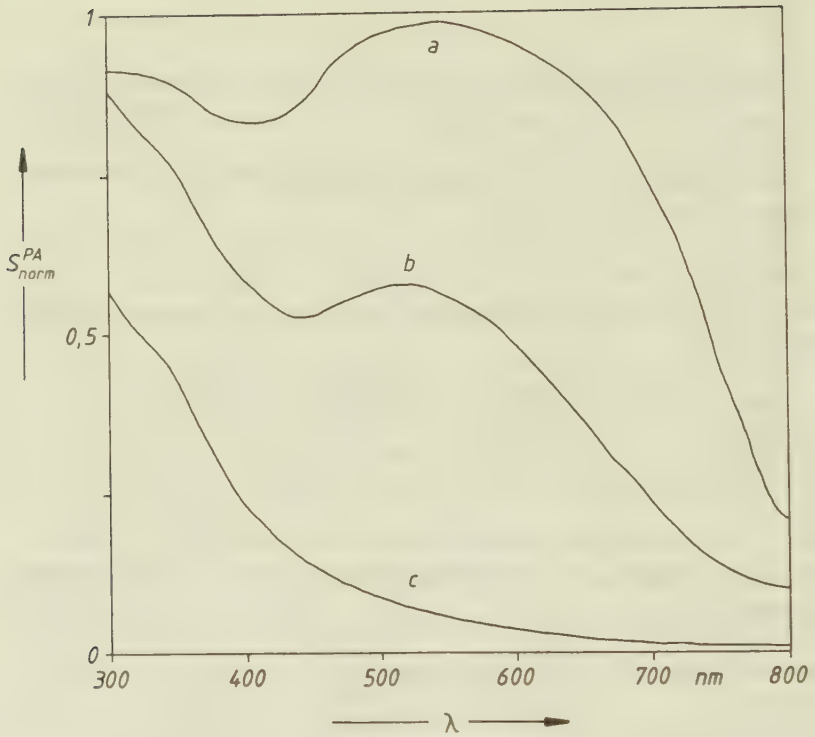

Abb. 6-1 :
PA-Spektren einer frisch aufgerührten (a) und einer drei Monate gelagerten (b) Dispersion von Samaron-Marineblau HB, Versuch 1 sowie das PA-Spektrum der Dispergiermittellösung (c) bei einer Modulationsfrequenz von f=1450 Hz

monatigen Lagerversuches wurde das PA-Spektrum der gealterten Dispersion aufgenommen. Es zeigt einen wachsenden Einfluß der gelösten Dispergiermittelkomponente sowie eine deutliche Abnahme der Farbstoffkonzentration.

Für die zeitabhängigen Konzentrationsmessungen wurden nicht die Maxima der Farbstoffspektren, sondern Wellenlangen im Bereich der langwelligen Bandenflanken ausgewählt, so für die blauen Proben $\lambda = 650$ nm und für die gelbbraunen Proben $\lambda = 545$ nm. Wie man dem in Abb. 6-1 gezeigten Beispiel entnehmen

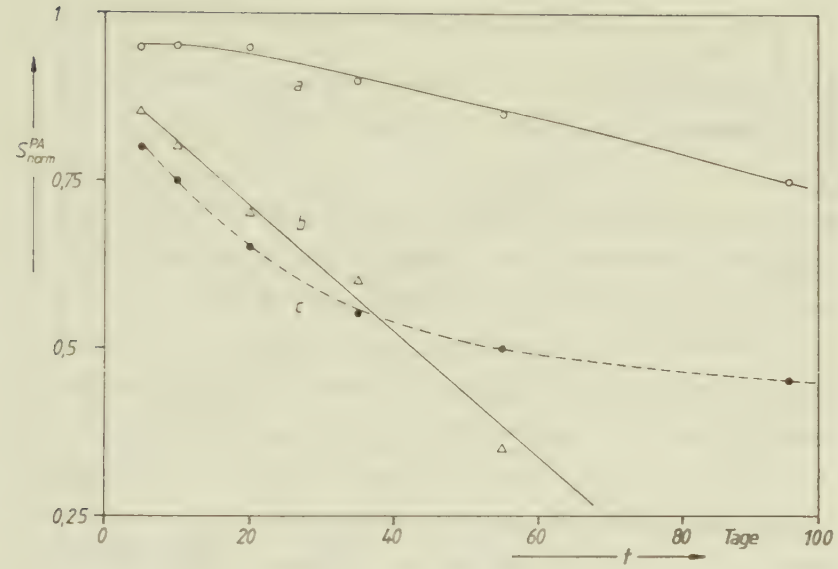

Abb. 6-2 :
PA-Signal von Samaron-Marineblau HB, Versuch 1 (a), Versuch 2 (b) und Versuch 3 (c) bei $\lambda = 650$ nm in Abhängigkeit von der Lagerdauer
Modulationsfrequenz: f=1450 Hz

kann, sind die zeitabhängigen Meßeffekte in den Bandenflanken am größten. Offensichtlich ist das PA-Signal im Absorptionsmaximum trotz der hohen Modulationsfrequenz noch teilweise gesättigt. Im Minimum der Farbstoffabsorption bei $\lambda \approx 450$ nm stört leider die Eigenabsorption der Ligninderivate.

Die zeitabhängige Abnahme der PA-Signale ist in Abb. 6-2 und Abb. 6-3 dargestellt. Zwei Stunden nach dem Aufrühren wurden die PA-Signale aller Proben erstmals gemessen. Auf diese einander gleichgesetzten Meßwerte werden die folgenden Messungen bezogen.

An den unterschiedlichen Ordinatenskalen der Abbildungen läßt sich bereits ablesen, daß die höherviskosen, z.T. thixotropen Samaron-Gelbbraun HRSL-Dispersionen weniger zum Absetzen neigen als die dünnflüssigen Samaron-Marine-

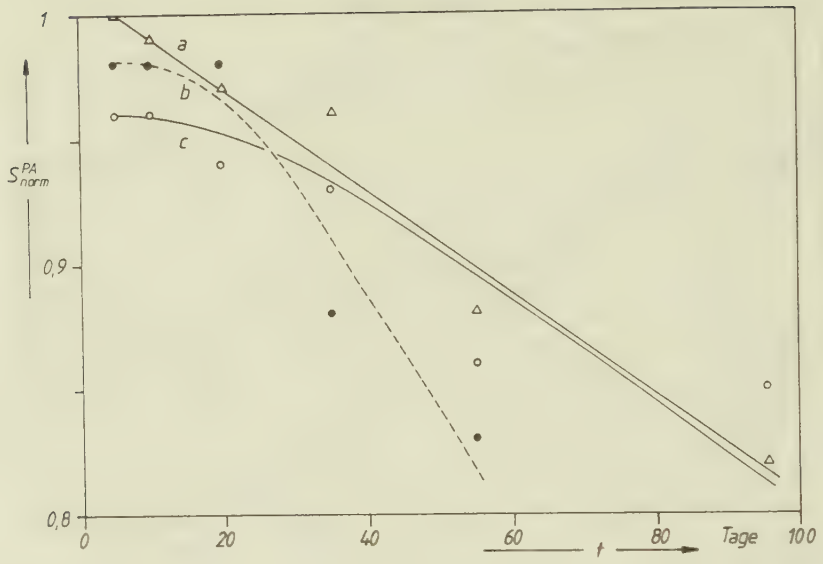

Abb. 6-3 :
PA-Signal von Samaron-Gelbbraun HRSL, Versuch 3 (a), Versuch 2 (b) und Versuch 1 (c) bei $\lambda = 535$ nm in Abhängigkeit von der Lagerdauer
Modulationsfrequenz: f=1450 Hz

blau HB-Dispersionen. Allerdings ist diese Unterscheidung und auch die zwischen den Versuchen 2 und 3 gegenüber Versuch 1 innerhalb der Samaron-Marineblau HB-Dispersionen auch durch eine Beurteilung des Bodensatzes nach längerer Lagerung möglich.

Mit Hilfe der PAS lassen sich jedoch zum Studium einer Kinetik derartiger Prozesse notwendige Meßwerte gewinnen. Dies zeigt die unterschiedliche zeitliche Abhangigkeit der PA-Signale an der Oberflache der Samaron-Marineblau HB-Dispersionen in eindrucksvoller Weise (Abb. 6-2). Wegen der kleineren Meßeffekte und wegen offensichtlicher, zusätzlicher struktureller Veränderungen der gelartigen Dispersionsmedien ist die Korrelation der Meßwerte bei den Samaron-Gelbbraun HRSL-Dispersionen wesentlich schlechter, da sich dadurch

auch die thermoelastischen Probeneigenschaften ändern. Die in Abb. 6-3 eingezeichneten Kurvenzüge sollen lediglich zur Orientierung innerhalb der Meßpunkte dienen.

Die Anwendung der PAS zur Charakterisierung des Sedimentationsverhaltens technisch interessanter Dispersionen wird hier erstmals beschrieben, wenn auch bereits von HELANDER und LUNDSTRÖM /132/ der störende Einfluß von Sedimentationen am Beispiel sehr instabiler Dispersionen (Mehl in Wasser, Blut) nachgewiesen wurde. Für Experimente an gut stabilisierten und stark lichtabsorbierenden Dispersionen ist jedoch eine Messung bei hohen Modulationsfrequenzen erforderlich, um die photoakustische Signalsättigung zu überwinden und um eine ausreichende Oberflächenspezifität zu erzielen. Langzeitexperimente wie die hier vorgestellten Lagerversuche sind dabei nur im Zweistrahlbetrieb möglich.

Da in dem untersuchten Bereich der Farbstoffkonzentrationen sicher kein linearer Zusammenhang zwischen dem Farbstoffgehalt und dem PA-Signal S^{PA}_{norm} zu erwarten ist, sind für eine Umrechnung der photoakustischen Meßwerte in Konzentrationseinheiten empirische Korrelationen zu ermitteln, die man aus Konzentrationsreihen der Farbstoffe im vollständigen Dispersionsmedium erhält, da nur so die Eigenabsorption des Dispergiermittels berücksichtigt werden kann. Derartige Verdünnungsmedien standen jedoch nicht zur Verfügung. Dennoch lassen sich auch aus dem zeitlichen Verlauf der reinen Meßwerte Schlüsse auf relative Stabilitäten ziehen, wenn Dispersionen des gleichen Farbstoffs und gleicher Konzentration untereinander verglichen werden.

7 ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit werden spezifische Anwendungsmöglichkeiten der PAS bei der Untersuchung intensiv lichtabsorbierender und gleichzeitig lichtstreuender Proben erschlossen. Derartige Systeme sind als Pigmente und pigmentierte Lackschichten von technischer Bedeutung.

Auf der Basis des Kubelka-Munk-Modells der diffusen Reflexion erfolgt ein theoretischer Vergleich der PAS mit der Remissionsspektroskopie als konventioneller Konkurrenz- und Referenzmethode. Unter der Annahme einer exponentiellen Dämpfung einer Temperaturwelle kann so der Einfluß und die Nutzungsmöglichkeit der Modulationsfrequenz als variablem Meßparameter nachgewiesen werden. Die Ergebnisse dieses theoretischen Methodenvergleichs widersprechen der in der Literatur oft vertretenen Hypothese einer Komplementarität von PAS und Remissionsspektroskopie bei der Untersuchung opaker Proben.

Ein selbstgebautes PA-Zweistrahlspektrometer erlaubt Messungen mit einer von der Modulationsfrequenz (f = 5 Hz bis f = 2000 Hz) unabhängigen Präzision. Dadurch wird sowohl eine Verifizierung des theoretischen Modells als auch die Bearbeitung konkreter Praxisprobleme möglich.

An Pigmentpulvern wird der Einfluß der Modulationsfrequenz auf die Struktur von PA-Spektren lichtstreuender Proben demonstriert. Bei quantitativ-analytischen Anwendungen der PAS wirkt sich die Modulationsfrequenz auf die Form der zu erstellenden Eichkurven aus. Für deren Auswertung wird eine modifizierte Kubelka-Munk-Analyse vorgeschlagen.

Die ebenfalls untersuchte Abhängigkeit des PA-Signals von der Packungsdichte pulverförmiger Proben weist auf einen komplexen Mechanismus der photoakustischen Signalerzeugung in locker geschütteten Pulvern hin. Experimentell wird dieser Tatsache durch die Herstellung von Pulverpreßlingen definierter

Packungsdichte Rechnung getragen.

In einem zweiten, stärker anwendungsbezogenen Teil dieser Arbeit werden pigmentierte Lackschichten mit Hilfe der PAS untersucht. Nach einem Vergleich der meßtechnischen Möglichkeiten von PAS, Remissions- und Transmissionsspektroskopie zur Aufnahme des Absorptionsspektrums eines in der Bindemittelmatrix dispergierten Pigments wird wiederum das quantitativ-analytische Potential der PAS für Pigmentgehaltsbestimmungen erprobt und optimiert.

Diese systematischen Voruntersuchungen bilden die Grundlage einer Methode, mit der es gelingt, Pigmentierungsgradienten in Vollton-Lackschichten zu erkennen und quantitativ zu beschreiben.

Zwei Versuchsreihen an praxisnahen Weiß-Bunt-Abmischungen zeigen darüberhinaus, daß auch die lokale Zusammensetzung dieser bereits relativ komplizierten Systeme anhand photoakustischer Messungen analysiert werden kann. Weißpigmentsedimentation und Weißpigmentflokkulation wurden als unerwartete Ursachen von Farbtonabweichungen erkannt.

In einer abschließenden Untersuchung werden die an statischen Systemen entwickelten Methoden und Modellvorstellungen auf ein dynamisches System übertragen. In Langzeitversuchen konnte das spezifische Sedimentationsverhalten unterschiedlich präparierter Dispersionsfarbstoffe demonstriert werden.

Bei allen behandelten Themen ergänzen PA-Phasenwinkelmessungen die Messung der PA-Signalamplitude, um so Anwendungsgebiete einzugrenzen, auf denen PA-Amplitudenmessungen durch apparativ weniger aufwendige PA Phasenwinkelbestimmungen ersetzt werden können.

8 LITERATURVERZEICHNIS

1 A.G. Bell
Am. J. Sci. 20 (1880), 305.

2 A.G. Bell
Phil. Mag. 11 (1881), 308.

3 M.L. Viengerov
Dokl. Akad. Nauk SSSR 19 (1938), 687.

4 K.F. Luft
Z. Techn. Phys. 24 (1943), 97.

5 G. Gorelik
Dokl. Akad. Nauk SSSR 54 (1946), 779.

P.V. Slobodskaya
Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. 12 (1948), 656.

K. Frank, P. Hess
Chem. Phys. Lett. 68 (1978), 540.

6 L.J. Thomas, M.J. Kelly, N.M. Amer
Appl. Phys. Lett. 32 (1978), 736.

7 L.B. Kreuzer
J. Appl. Phys. 42 (1971), 2934.

C.K.N. Patel, R.J. Kerl
Appl. Phys. Lett. 30 (1977), 578.

8 E. Hey, K. Gollnick
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72 (1968), 263.
J. Photoacoust. 1 (1982), 1.

9 J.G. Parker
Appl. Opt. 12 (1973), 2974.

10 W.R. Harshbarger, M.B. Robin
Acc. Chem. Res. 6 (1973), 329.

A. Rosencwaig
Opt. Commun. 7 (1973), 305.

11 R.B. Somoano
Angew. Chem. 90 (1978), 250.

H.-J. Coufal, E. Lüscher
Phys. Unserer Zeit 2 (1978), 46.

J.B. Kinney, R.H. Staley
Ann. Rev. Mater. Sci. 12 (1982), 295.

H.-H. Perkampus
Naturwissenschaften 69 (1982), 162.

G.A. West, J.J. Barrett, D.R. Siebert, K.V. Reddy
Rev. Sci. Instr. 54 (1983), 797.

J.F. Mc Clelland
Anal. Chem. 55 (1983), 89 A.

H.-H. Perkampus
In: W. Fresenius et al. (Herausgeb.): Analytiker-Taschenbuch Bd. 5,
S. 93, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg- New York-Tokyo 1985.

D. Fournier
Analusis 12 (1984), 167.

12 Pao Yoh-Han:
Optoacoustic Spectroscopy and Detection,
Academic Press, New York 1977.

13 A. Rosencwaig:
Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy,
Wiley & Sons, New York 1980.

14 J. Badoz, D. Fournier (eds.):
J. Phys. (Paris) 44 (1983), Supplement Colloque 6.

15 E. Lüscher, P. Korpiun, H.-J. Coufal, R. Tilgner (eds.):
Photoacoustic Effect - Principles and Applications,
Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig - Wiesbaden 1984.

16 J.F. Mc Clelland, R.N. Kniseley
Appl. Opt. 15 (1976), 2658.

17 G.C. Wetsel, F.A. Mc Donald
Appl. Phys. Lett. 30 (1977), 252.

18 J.C. Roark, R.A. Palmer, J.S. Hutchinson
Chem. Phys. Lett. 60 (1978), 112.

19 P. Poulet, J. Chambron, R. Unterreiner
J. Appl. Phys. 51 (1980), 1738.

20 Y.C. Teng, B.S.H. Royce
J. Opt. Soc. Am. 70 (1980), 557.

21 S. Schneider, H.-J. Coufal
Lit. 15, S. 56

22 U. Möller, S. Schneider, M. Alicka
Lit. 14, S. 407.

23 R. Tilgner, E. Lüscher
Z. Phys. Chem. (N.F.) 111 (1978), 19.

24 W. Görtz, H.-H. Perkampus
Lit. 15, S. 163.

W. Görtz, H.-H. Perkampus
Z. Naturforsch. 38a (1983), 1022.

W. Görtz
Dissertation, Universität Düsseldorf 1982.

25 S. Parke, G.P. Warman, J.H. Millor
Phys. Chem. Glasses 23 (1982), 95.

W. Görtz, H.-H. Perkampus
Z. Phys. Chem. (N.F.) 134 (1983), 31.

26 U. Sander, H.-H. Strehblow, J.K. Dohrmann
J. Phys. Chem. 85 (1981), 447.

J.K. Dohrmann, U. Sander, H.-H. Strehblow
Z. Phys. Chem. (N.F.) 134 (1983), 41.

U. Sander, J.K. Dohrmann, H.-H. Strehblow
Lit 15, S. 172.

27 S. Schneider, U. Möller, H.-J. Coufal
Appl. opt. 21 (1982), 44.

28 H.D. Breuer, H. Jakob, G. Düster
Appl. Opt. 21 (1982), 41.

29 R. Röhl, W.A. Mc Clenny, R.A. Palmer
Appl. Opt. 21 (1982), 375.

30 C.A. Bennet, R.R. Patty
Appl. Opt. 21 (1982), 371.

31 D. Cahen, H. Garty, R.S. Becker
J. Phys. Chem. 84 (1980), 3384.

32 W. Görtz, H.-H. Perkampus
Fresenius Z. Anal. Chem. 316 (1983), 180.

33 M.J. Adams, J.G. Highfield, G.F. Kirkbright
Anal Chem. 52 (1980), 1260.

34 R.C. Powell, D.P. Neikirk, D. Sardar
J. Opt. Soc. Am. 70 (1980), 486.

35 H.D. Breuer
Lit 14, S. 321.

36 S.Malkin, D. Cahen
Photochem. Photobiol. 29 (1979), 803.

37 C.A.S. Lima, J.C.V. Mattos, L.C.M. Miranda, A.F.S. Penna,
J.F.W. von Bülow, C.C. Ghizoni
J. Photoacoust. 1 (1982), 61.

38 M.J. Adams, G.F. Kirkbright
Analyst 102 (1977), 678.

39 B. Merte', P. Korpiun, E. Lüscher, R. Tilgner
Lit. 14, S. 463.

40 R. Florian, J. Pelzl, M. Rosenberg, H. Vargas, R. Wernhardt
Phys. Stat. Sol. (a) 48 (1978), k 35.

41 P. Korpiun, R. Tilgner
J. Appl. Phys. 51 (1980), 6115.

P. Korpiun, R. Tilgner, D. Schmidt
Lit. 14, S. 43.

42 E. Pines
J. Soc. Cosmet. Chem. 29 (1978), 559.

Xiao Li, K.-H. Brücher, W. Görtz, H.-H. Perkampus
Lit. 14, S. 137.

F. Boucher, R.M. Leblanc
Biochem. Biophys. Res. Commun. 100 (1981), 385.

43 M.J. Adams, G.F. Kirkbright
Analyst 102 (1977), 670.

44 P. Helander, I. Lundström
J. Appl. Phys. 52 (1981), 1146.

45 W. Görtz, H.-H. Perkampus
Fresenius Z. Anal. Chem. 310 (1982), 77.

46 G.F. Kirkbright
Lit. 14, S. 249.

47 G. Rousset, J.-P. Monchalin, L. Bertrand
Lit. 14, S.165.

M.J.D. Low, G.A. Parodi
J. Photoacoust. 1 (1982), 131.

48 S.O. Kanstad, P.-E. Nordal
Infrared Phys. 19 (1979), 413.

J.-P. Monchalin, J.-M. Gagne, J.-P. Parpal, L. Bertrand
Appl. Phys. Lett. 35 (1979),360.

49 D.W. Vidrine
Appl. Spectrosc. 34 (1980), 314.

M.G. Rockley, J.P. Devlin
Appl. Spectrosc. 34 (1980), 407.

50 Y.C. Teng, B.S.H Royce
Appl. Opt. 21 (1982), 77.

51 L. Lloyd, S. Riseman, R. Burnham, E. Eyring, F. Farrow
Rev. Sci. Instrum. 51 (1980), 1488.

52 A.C. Boccara, D. Fournier, J. Badoz
Appl. Phys. Lett. 36 (1980), 130.

W.B. Jackson, N.M. Amer, A.C. Boccara, D. Fournier
Appl. Opt. 20 (1981), 1333.

53 D. Fournier, A.C. Boccara, J. Badoz
Lit. 14, S. 145.

54 N. Rollat, V. Plichon
Lit. 14, S. 307.

55 D. Fournier, A.C. Boccara, J. Badoz
Appl. Opt. 21 (1982), 74.

56 H.D. Breuer
Lit. 15, S. 181.

57 C.K.N. Patel, A.C. Tam
Rev. Mod. Phys. 53 (1981), 517.

58 P. Hess
In: F.L. Boschke (ed.): Topics in Current Chemistry Vol. III,
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1983

59 P.-E. Nordal, S.O. Kanstad
Physics Script. 20 (1979), 659.

60 R.L. Swofford, M.E. Long, A.C. Albrecht
J. Chem. Phys. 65 (1976), 179.

61 P. Kubelka, F. Munk
Z. Techn. Phys. 12 (1932), 593.

62 M. Gurevic
Phys. Z. 31 (1930), 753.

D.B. Judd
J. Res. Nat. Bur. Std. 12 (1934), 354.
J. Res. Nat. Bur. Std. 13 (1934), 281.

63 A.C. Hardy
J. Opt. Soc. Am. 24 (1938), 360.

64 A. Rosencwaig, A. Gersho
J. Appl. Phys. 47 (1976), 64.

65 Z.A. Yasa, W.B. Jackson, N.M. Amer
Appl. Opt. 21 (1982), 21.

66 R. Tilgner
Appl. Opt. 21 (1982), 3780.

67 J.J. Freeman, R.M. Friedman, H.S. Reichard
J. Phys. Chem. 84 (1980), 315.

68 R. Röhl, J.W. Childers, R.A. Palmer
Anal. Chem. 54 (1982), 1234.

69 M.E. Abu-Zeid, G.S. Mahmoud, A.A. Anani, F. Halasa, A.A. Mobasher
J. Photochem. 16 (1981), 279.

70 L.W. Burggraf, D.E. Leyden
Anal. Chem. 53 (1981), 759.

71 C.H. Lochmüller, D.R. Wilder
Anal. Chim. Acta 118 (1980), 101.

72 J.K. Becconsall, J. Percy, R.F. Reid
Anal. Chem. 53 (1981), 2037.

73 A. Rosencwaig, S.S. Hall
Anal. Chem. 47 (1975), 548.

74 S.L. Castleden, C.M. Elliott, G.F. Kirkbright, D.E.M. Spillane
Anal. Chem. 51 (1979), 2152.

75 R.C. Gray, V.A. Fishman, A.J. Bard
Anal. Chem. 49 (1977), 697.

76 K.D. Carlson, D. Hodul
J. Photoacoust. 1 (1982), 291.

77 J.R. Schoonover, Yug-Long Lee, S.N. Su, S.H. Lin, L. Eyring
Appl. Spectrosc. 38 (1982), 291.

78 H.S. Bennett, R.A. Forman
Appl. Opt. 15 (1976), 1313.

79 F.A. Mc Donald, G.C. Wetsel
J. Appl. Phys. 49 (1978), 2313.

80 K.-H. Brücher
Diplomarbeit, Universität Marburg 1982

81 F.A. Mc Donald
J. Photoacoust. 1 (1982), 171.

83 J. Pelzl, B.K. Bein
Z. Phys. Chem (N.F.) 134 (1983), 17

J. Pelzl, B.K. Bein
Lit. 14, S. 27.

84 J.W. Rayleigh
Phil. Mag. 12 (1881), 81.
Phil. Mag. 47 (1899), 375.

85 G. Mie
Ann. Phys. (Leipzig) 25 (1908), 377.

86 G. Kortüm
Reflexionsspektroskopie
Springer Verlag, Berlin-Heidelberg 1969.

87 W.W. Wendtland, H.G. Hecht
Reflectance Spectroscopy
Interscience Publishers - John Wiley & Sons, New York 1966.

88 A. Schuster
Astrophys. J. 21 (1905), 1.

89 P. Kubelka
J. Opt. Soc. Am. 38 (1948), 448.

90 E. Pitts
Proc. Phys. Soc. London B 67 (1954), 105.

R.G. Giovanelli
Opt. Acta 2 (1955), 153.

91 V.G. Rozenberg
Dokl. Akad. Nauk SSSR 98 (1954), 365.

92 H.G. Hecht
Appl. Spectrosc. 37 (1983), 348.

93 J.W. Ryde
Proc. Roy. Soc. London A 131 (1931), 451.

J.W. Ryde, B.S. Cooper
Proc. Roy. Soc. London A 131 (1931), 464.

94 S.Q. Duntley
J. Opt. Soc. Am. 32 (1942), 61.

95 N.T. Melamed
J. Appl. Phys. 34 (1963), 560.

96 E.M. Monahan, A.W. Nolle
J. Appl. Phys. 48 (1977), 3519.

97 D. Meichenin, F. Auzel
Lit. 14, S. 151.

98 D. King, R.S. Davidson, M. Phillips
Anal. Chem. 54 (1982), 2191.

99 P. Helander, I. Lundström, D. Mc Queen
J. Appl. Phys. 51 (1980), 3841.

100 P. Helander
J. Appl. Phys. 54 (1983), 3410.

101 J.-P. Monchalin, L. Bertrand, G. Rousset, F. Lepoutre
J. Appl. Phys. 56 (1984), 190.

102 S. Bandyopadyay, J.M. Harris, E.M. Eyring
Appl. Spectrosc. 37 (1983), 564.

103 S. Schneider, H.-J. Coufal
J. Chem. Phys. 76 (1982), 2919.

104 J.M. Mc David, K.L. Lee, S.S. Yee, M.A. Afromowitz
J. Appl. Phys. 49 (1978), 6112.

105 H.D. Breuer
priv. Mitteilung.

106 D.M. Munroe, H.S. Reichard
Princeton Applied Research Application Note 147.

107 A. Holter, H.-H. Perkampus
Appl. Spectrosc. 39 (1985), 278.

108 M. Le Liboux, R. Nahoum, C. Pichon, V. Plichon
Anal. Lett. 17 (1984), 2227.

109 J.F. Mc Clelland, R.N. Kniseley
Appl. Opt. 15 (1976), 2967.

110 H.-J. Coufal
Appl. Opt. 21 (1982), 104.

111 A. Mandelis, Y.C. Teng, B.S.H. Royce
J. Appl. Phys. 50 (1979), 7138.

112 Instruction and Maintenance Manual - Ithaco Model 393
Ithaco Inc., Ithaca (New York) 1979.

113 (US-) National Bureau of Standards Test: 232.04/213908,
December 19, 1975.

114 C.L. Cesar, H. Vargas, J.A. Meyer, L.C.M. Miranda
Phys. Rev. Lett. 42 (1979), 1570.

C.A.S. Lima, L.C.M. Miranda, R. Santos
J. Appl. Phys. 52 (1981), 137.

A. Rosencwaig
J. Appl. Phys. 52 (1981), 503.

115 P. Korpiun
Appl. Phys. Lett. 44 (1984), 675.

116 G. Lailach, P. Woditsch
In: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 18,
S.569, Verlag Chemie, Weinheim 1979.

117 R.R. Willey
Appl. Spectrosc. 30 (1976), 593.

M.P. Fuller, P.R. Griffiths
Anal. Chem. 50 (1978), 1906.
Appl. Spectrosc. 34 (1980), 533.

118 N.L.Rockley, M.K. Woodward, M.G. Rockley
Appl. Spectrosc. 38 (1984), 329.

119 D.A. Saucy, G.E. Cabaniss, R.W. Linton
Anal. Chem. 57 (1985),876.

120 D. Hodul, K.D. Carlson
Appl. Spectrosc. 38 (1984), 159.

121 W. Jaenicke
Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 60 (1956), 163.

122 A. Brockes
Optik 21 (1964), 550.

123 G.C. Wetsel
J. Photoacoust. 1 (1982), 33.

124 W.H. Fuchsman, A.J. Silversmith
Anal. Chem. 51 (1979), 589.

J.W. Lin, L.P. Dudek
Anal. Chem. 51 (1979), 1627.

125 K. Hunger, W. Herbst
Lit. 116, S. 683.

R. Sappok
Lit. 116, S. 504.

126 V. Plichon, J.L. Cecile, S. Boissay, M. Maillot
Lit. 14, S. 307.

127 M.J. Adams, A.A. King, G.F. Kirkbright
Analyst 101 (1976), 73.

128 Xiao Li, K.-H. Brücher, H.-H. Perkampus
Fresenius Z. Anal. Chem. 319 (1984), 63.

129 W. Deucker, Hoechst AG
priv. Mitteilung.

130 A. Doroszkowski, B.H. Armitage
Handbuch zum XVII. FATIPEC-Kongreß, S. 311,
Lugano 1984.

C.D. Mackenzie, B.H. Armitage
Nucl. Instr. Meths. 133 (1976), 489.

131 P. Rys, H. Zollinger
Leitfaden der Farbstoffchemie,
Verlag Chemie, Weinheim 1976.

132 P. Helander, I. Lundström
J. Photoacoust. 1 (1982), 203.

Lebenslauf

Name:	Karl-Hermann Brücher
Geburtstag,	
Geburtsort:	22.11.1951 in Weidenau Kr. Siegen (jetzt Siegen)
Familienstand:	verheiratet, zwei Kinder
Schulbildung:	
1958 - 1962	Volksschule in Burbach Kr. Siegen
1962 - 1970	Gymnasium in Dillenburg, Abitur
Studium:	
1970	Beginn des Chemiestudiums an der Philipps-Universität in Marburg/Lahn
1973	Vordiplomprüfung
1981	Diplomprüfung
1981 - 1982	Diplomarbeit bei Prof. Dr. Hensel am Fachbereich Physikalische Chemie der Universität Marburg/L.
1982 - 1985	Doktorarbeit bei Prof. Dr. Perkampus am Institut für Physikalische Chemie der Universität Düsseldorf

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606